

Titulació:

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Alumno (nombre y apellidos):

Kevin Martínez López

Enunciado TFG:

ESTUDIO DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN DE FIBRAS CELULÓSICAS
CON SILANOS FUNCIONALIZADOS

Director/a del TFG:

Fernando Carrillo Navarrete

Codirector/a del TFG:

Convocatoria de entrega del TFG:

ORDINARIA 2018-2019: CUATRIMESTRE PRIMAVERA

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. ABSTRACT	5
1.1.1. ABSTRACT EN ESPAÑOL	5
1.1.2. ABSTRACT EN INGLÉS	6
1.2. DECLARACIÓN DE HONOR	7
1.3. OBJETIVO	8
1.4. ALCANCE DEL ESTUDIO	8
1.5. REQUISITOS PARA EL ESTUDIO	8
1.6. UTILIDAD DEL TRABAJO	9
2. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN	10
2.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	10
2.2. PLANTEAMIENTO Y DECISIÓN SOBRE SOLUCIONES ALTERNATIVAS	10
2.3. DESARROLLO DE LAS SOLUCIONES ESCOGIDAS	11
2.3.1. ESTUDIO DEL SILANO Y DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA SU EMPLEO	11
2.3.2. COLORANTES REACTIVOS	17
2.3.3. COLORANTES DIRECTOS	21
2.3.4. COLORANTES ÁCIDOS	24
2.3.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS	27
2.3.6. DETERMINACIÓN DE LA RECTAS DE CALIBRADO PARA CADA COLORANTE	32
2.3.7. CÁLCULOS NECESARIOS PARA EL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	36
2.3.8. ESTUDIO CURVAS CIELab	40
2.3.9. ESTUDIO CURVAS K/S	41
2.3.10. DIAGRAMA DE GANTT	42
3. RESUMEN DE RESULTADOS	43
3.1. ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN FIBRA-COLORANTE	43
3.1.1. RESULTADOS CON COLORANTES REACTIVOS	43
3.1.2. RESULTADOS CON COLORANTES DIRECTOS	52
3.1.3. RESULTADOS CON COLORANTES ÁCIDOS	55
3.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE ATR-FTIR	62
3.2.1. ATR-FTIR 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO	62
3.2.2. ATR-FTIR ALGODÓN	63
3.2.3. ATR-FTIRs DE LAS MUESTRAS	64
3.3. ANÁLISIS Y VALORACIÓN DE LAS IMPLICACIONES AMBIENTALES	65
3.4. RECOMENDACIONES DE CONTINUACIÓN DE TRABAJO	65
3.5. PLANIFICACIÓN Y PROGRAMACIÓN DE TRABAJO FUTURO PROPUESTO	66
4. BIBLIOGRAFÍA	67
4.1. NORMATIVA APLICADA PARA LAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Sumario de imàgenes

Imagen 1. Estructura de la molécula 3-aminopropiltriethoxisilano	11
Imagen 2. Primera etapa de la reacción de hidrólisis del silano	12
Imagen 3. Segunda etapa de la reacción de hidrólisis del silano.....	12
Imagen 4. Tercera etapa de la reacción de hidrólisis del silano.....	13
Imagen 5. Primera etapa de la vía 1 de la reacción de condensación del silano.....	14
Imagen 6. Segunda etapa de la vía 1 de la reacción de condensación del silano	14
Imagen 7. Vía 2 de la reacción de condensación del silano	15
Imagen 8. Modelo de Condensación frecuente e Hidrólisis menor	16
Imagen 9. Modelo de Condensación mínima e Hidrólisis máxima	16
Imagen 10. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Reactive Red 43	17
Imagen 11. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con la fibra de algodón	18
Imagen 12. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con la molécula 3-aminopropiltriethoxisilano	18
Imagen 13. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con el medio	18
Imagen 14. Esquema del proceso de absorción y fijación del colorante reactivo sobre la fibra.....	19
Imagen 15. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Direct Red 23.....	21
Imagen 16. Ionización del colorante directo C.I. Direct Red 23	22
Imagen 17. Mecanismos de reacción del colorante directo con la fibra modificada.....	22
Imagen 18. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Acid Red 43	24
Imagen 19. Ionización del colorante ácido C.I. Acid Red 43.....	24
Imagen 20. Reacciones de la fibra silanizada con el medio.....	25
Imagen 21. Mecanismos de reacción del colorante ácido con la fibra modificada.....	25
Imagen 22. Linitest con baño de agua	27
Imagen 23. Interior de la Linitest con baño de agua	28
Imagen 24. Pad-Steam de laboratorio	28
Imagen 25. Sistema de calentamiento Rame	29
Imagen 26. Bandeja móvil para poner muestras de la Rame	29
Imagen 27. Estufa Selecta con sistema entrada-salida aire para el secado de fibras	29
Imagen 28. Mezcla de colorante ácido-agua destilada recién empastada.....	30
Imagen 29. Disolución de colorante ácido bajo agitación moderada	30
Imagen 30. Linitest con baño de glicerina.....	31
Imagen 31. Espectrómetro UV-Visible Shimadzu	31
Imagen 32. Espectrofotómetro CM-3600D Konica Minolta	31
Imagen 33. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Reactive Red 43 en la región del visible.....	32
Imagen 34. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Direct Red 23 en la región del visible.....	33
Imagen 35. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Acid Red 43 en la región del visible	35
Imagen 36. Representación en Espacio de color CIELab.	40
Imagen 37. Visualización de la interpretación geométrica de la expresión de la diferencia de color en el Espacio de color CIELab.....	41
Imagen 38. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes reactivos	45
Imagen 39. Tintura con colorante reactivo en muestras tratadas con alta y baja concentración de silano	48
Imagen 40. Muestras de silano como co-agente de la sal en procesos de tintura con colorantes reactivos	51
Imagen 41. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes directos	54
Imagen 42. Comparativa visual tintura por agotamiento, no uniforme, con colorantes ácidos	55
Imagen 43. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes ácidos de muestras silanizadas por fulardado con Pad-Steam	58
Imagen 44. Metodología seguida para realizar la comparativa entre el fulardado y el agotamiento como método para la silanización de la fibra	58
Imagen 45. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes ácidos de muestras silanizadas por fulardado o agotamiento	61
Imagen 46. Estructura de la molécula 3-Aminopropiltriethoxisilano enlazada con el sustrato celulosa	62

Sumario de tablas

Tabla 1. Datos técnicos referentes a los reactivos a echar en el baño de colorante reactivo en la etapa de reacción	20
Tabla 2. Absorbancias diluciones colorante C.I. Reactive Red 43 para crear recta de calibrado	32
Tabla 3. Absorbancias diluciones colorante C.I. Direct Red 23 para crear recta de calibrado	34
Tabla 4. Absorbancias diluciones colorante C.I. Acid Red 43 para crear recta de calibrado	35
Tabla 5. Concentraciones de [HA] y [A ⁻] en disoluciones tampón con pH 4	37
Tabla 6. Resultados CIELab para muestras tratadas con silano en sustitución de la sal	44
Tabla 7. Absorbancias baños de colorante reactivo después de las tinturas de muestras tratadas con alta y baja concentración de silano.....	45
Tabla 8. Concentración inicial de colorante reactivo para baños de muestras tratadas con alta y baja concentración de silano	45
Tabla 9. Agotamiento (%) de colorante reactivo producido por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano	46
Tabla 10. Resultados CIELab para muestras tratadas con alta y baja concentración de silano.....	47
Tabla 11. Absorbancias baños de colorante reactivo después de las tinturas de muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables	49
Tabla 12. Concentraciones iniciales de colorante reactivo para baños de muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables	49
Tabla 13. Agotamiento (%) de colorante reactivo producido por muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables	49
Tabla 14. Absorbancias baños de colorante directo después de las tinturas de las muestras modificadas superficialmente	52
Tabla 15. Concentración inicial de colorante directo para baños de muestras a teñir	52
Tabla 16. Agotamiento (%) de colorante directo producido por las muestras modificadas superficialmente	53
Tabla 17. Absorbancias baños de colorante ácido después de las tinturas de las muestras silanizadas por fulardado	56
Tabla 18. Concentración inicial de colorante ácido para baños de muestras muestras silanizadas por fulardado	56
Tabla 19. Agotamiento (%) de colorante ácido producido por las muestras silanizadas por fulardado	56
Tabla 20. Absorbancias baños de colorante ácido después de las tinturas de las muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento	59
Tabla 21. Concentración inicial de colorante ácido para baños de muestras muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento	59
Tabla 22. Agotamiento (%) de colorante ácido producido por las muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento.....	59

Sumario de gráficas

Gráfica 1. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes reactivos	21
Gráfica 2. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes directos	23
Gráfica 3. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes ácidos	26
Gráfica 4. Recta de calibrado para el colorante C.I. Reactive Red 43	33
Gráfica 5. Recta de calibrado para el colorante C.I. Direct Red 23.....	34
Gráfica 6. Recta de calibrado para el colorante C.I. Acid Red 43	36
Gráfica 7. Curvas K/S para evaluar el efecto del silano sobre la tintura en procesos sin sal.....	44
Gráfica 8. Agotamiento (%) del colorante reactivo por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano.....	46
Gráfica 9. Curvas K/S del colorante reactivo por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano	47
Gráfica 10. Agotamiento (%) del colorante reactivo en función de la concentración de silano injertado y de la sal empleada	50
Gráfica 11. Curvas K/S del colorante reactivo en función de la concentración de silano injertado y de la sal utilizada.....	51
Gráfica 12. Agotamiento (%) del colorante directo en función de la concentración de silano injertado	53
Gráfica 13. Curvas K/S del colorante directo en función de la concentración de silano injertado	54
Gráfica 14. Agotamiento (%) del colorante ácido en función de la concentración de silano empleado en el fulardado.....	57
Gráfica 15. Curvas K/S del colorante ácido en función de la concentración de silano empleado en el fulardado	57
Gráfica 16. Agotamiento (%) del colorante ácido en función de la metodología seguida para la silanización de la muestra	60
Gráfica 17. Curvas K/S del colorante ácido en función de la metodología seguida para la silanización de la muestra	61
Gráfica 18. FTIR de la molécula 3-Aminopropiltriethoxisilano.....	62
Gráfica 19. FTIR de una muestra de algodón.....	63
Gráfica 20. FTIRs de diferentes muestras tratadas con silano y de muestra sin tratamiento	64

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ABSTRACT

1.1.1. ABSTRACT EN ESPAÑOL

La tintura de las fibras de celulosa con colorantes reactivos es el método actual más extendido a nivel industrial debido a que es el único mecanismo que permite que el colorante establezca un enlace covalente con la fibra y ésta tenga excelentes propiedades al lavado. El principal problema reside en que los colorantes son aniones en disolución y cuando la fibra entra en contacto con el agua sus grupos hidroxilo se ionizan y se genera un potencial eléctrico negativo en su superficie. Por lo tanto, el colorante tiene dificultades para difundir hacia la fibra por sí sólo. La solución actual se basa en el empleo de sales en elevadas cantidades para lograr un agotamiento aceptable del colorante. Aún y así, el impacto ambiental asociado a esta solución hace que el proceso sea muy contaminante y sea imperativo encontrar alternativas medioambientalmente más sostenibles.

De entre los nuevos métodos disponibles para lograr un proceso de tintura libre de sal o que emplee una menor cantidad, un método que ha recibido especial atención es la denominada cationización de la fibra. Unos compuestos que recientemente han demostrado ser aptos como modificadores superficiales del algodón son los compuestos tipo silano.

En este trabajo, la molécula 3-aminopropiltrietoxsilano fue aplicada sobre tejido de algodón tanto por agotamiento como por fulardado con el objetivo de lograr una reducción de la sal en los procesos de tintura con colorantes reactivos. Los porcentajes de agotamiento del baño, los valores K/S y los parámetros CIELab fueron determinados para las fibras teñidas con colorante reactivo. Los resultados indican que el silano empleado no es un buen candidato para teñir en medio alcalino. Otros tipos de colorantes fueron estudiados: directos y ácidos. El agotamiento con ambos colorantes fue elevado, demostrando la efectividad del silano en medio neutro u ácido, pero sólo las muestras teñidas con colorantes ácidos retuvieron el colorante tras un lavado con agua. No se ha podido realizar un estudio en profundidad con los colorantes ácidos, pero se ha abierto un nuevo campo de estudio.

Palabras clave: 3-aminopropiltrietoxsilano, celulosa, tintura libre de sal, reducción de sal

1.1.2. ABSTRACT EN INGLÉS

Dyeing cellulose with reactive dyes is the most common method used at industrial level. It is the only process by which dye can be bonded covalently to the fiber for the fiber to obtain excellent color fastness to washing. The main problem is that reactive dyes are anionic when in solution and the fiber, because of its hydroxyl groups ionizing in contact with water, also shows an electronegative surface when being in the coloring bath. Nowadays, significant quantities of salt must be used in the process so as to obtain high bath exhaustion. Even so, the environmental impact associated to the use of salt makes this process too pollutant and makes imperative to find new and more environmentally friendly alternatives to dye cellulose.

Among all the new available methods in order to dye salt-free, or at least, by means of using less quantity of salt, one of the processes that has received special attention is the cationization of the fiber. Different compounds have been used but ones that have demonstrated potential are the structures type silane.

In this work, the molecule 3-aminopropyltriethoxysilane was applied onto cotton fabrics through exhaustion and padding-drying with the aim of reducing the amount of salt required or eliminating it from the process. The percentages of bath exhausting, K/S values and CIELab parameters were determined for the samples colored with reactive dyes. The results show that the silane employed is not a proper candidate in order to dye in basic media such as the one required for reactive dyes. Other types of dyes were studied: direct and acid dyes. Bath exhaustion with both dyes was high, demonstrating the effectiveness of silane in neutral or acidic media. Still so, only the samples treated with acid dyes held the color after washing. It has not been possible to make a deep study concerning acid dyes, but a new research field has been created.

Keywords: 3-aminopropyltriethoxysilane, cellulose, salt-free dyeing, color fastness

1.3. OBJETIVO

Estudiar la reacción entre la celulosa y un agente de acomplamiento tipo silano funcionalizado. De esta forma se pretende obtener una celulosa modificada que pueda teñirse mediante un proceso industrial más amigable desde el punto de vista medioambiental que presumiblemente reducirá significativamente la cantidad necesaria de sal que necesitan los procesos convencionales.

1.4. ALCANCE DEL ESTUDIO

Para lograr el objetivo enmarcado en este estudio se pretende desarrollar las siguientes tareas:

- Búsqueda de información en revistas científicas para averiguar acerca del “state of the art” en el campo de la silanización de fibras de celulosa
- Planificación de los experimentos de laboratorio y del diseño de experimentos a seguir
- Ejecución de los experimentos de laboratorio. Se realizan en las siguientes etapas:
 1. Tratamiento de las muestras con diferentes concentraciones de silano ya sea por agotamiento o por fulardado
 2. Tintura de las muestras con colorantes reactivos, ácidos o directos
 3. Determinación del agotamiento de los baños de colorante tras las tinturas
 4. Evaluación de la tintura sobre la fibra
- Discusión de resultados

1.5. REQUISITOS PARA EL ESTUDIO

Para realizar los ensayos de laboratorio se emplean:

- Tejido Algodón 100% proveniente de Tinsa Hilaturas Llandet S.A. El tejido ha sido pretratado antes de los ensayos mediante un lavado en el que se sigue la Norma 6330 método 4N. Tal norma contempla:
 - Detergente ECE 1 g/L
 - Temperatura: 40°C
 - Tiempo: 15min
 - Enjuagado 4 veces en lavadora
 - Se incluye el mantener el tejido sumergido en agua destilada

- Secado: a temperatura ambiente
- Agente para modificar la estructura del tejido: 3-Aminopropiltrietoxisilano
- Reactivos varios: agua destilada, etanol, hidróxido de sodio (97.5% w/w), ácido acético (96% w/w), acetato de sodio, sulfato sódico, bicarbonato de sodio
- Colorantes reactivos, ácidos y directos
- Máquinas Linitest en dónde se llevan a cabo el proceso de silanización y la tintura de las muestras de tejido por agotamiento
- Estufa capaz de calentar a temperaturas de hasta 110°C
- Pad-Steam de dos cilindros dónde se impregna la solución de silano en la fibra por fulardado
- Espectrofotómetro con el que se caracterizan las muestras desde un punto de vista colorimétrico
- Espectrofotómetro UV-Visible para determinar la concentración de colorante en las muestras de baño tras el proceso de tintura
- FTIR para detectar la presencia o no de silano injertado en la fibra

1.6. UTILIDAD DEL TRABAJO

El tratamiento actual de tintura sobre fibras de celulosa requiere grandes cantidades de sales. En consecuencia, en los actuales procesos industriales se vierten aguas contaminadas a los ríos lo que, por un lado, conlleva consecuencias medioambientales y, por otro lado, penaliza a las industrias mediante el pago de impuestos por la contaminación de las aguas. Surge la necesidad de obtener un proceso medioambientalmente más amigable y que, a la vez, exima a las empresas de impuestos extra por polución.

El estudio propuesto lograría la obtención de una fibra cuya tintura no requeriría el uso de elevadas cantidades de sales y así se lograría cubrir la necesidad existente a nivel industrial.

2.DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

El algodón es una fibra textil vegetal cuya composición química es fundamentalmente celulosa, concretamente, un 94%. El resto de la fibra son proteínas, sustancias pécticas, materias minerales, cera, azúcar, y otros elementos [(«mescoto» [fecha indeterminada])]

La celulosa es un biopolímero con tres terminaciones hidroxilo por unidad de monómero. Cuando el polímero entra en contacto con el agua, los grupos hidroxilo se ionizan provocando una elevada electronegatividad sobre la superficie de la fibra de algodón.

Actualmente, la mayoría de procesos industriales se basan en el empleo de colorantes reactivos para lograr teñir la fibra de algodón. Las tinturas de este tipo se basan en introducir la fibra en un baño de colorante con sales diluidas en él, las cuales una vez se ionizan enmascaran la electronegatividad del colorante y propician la difusión de éste hacia el interior de la fibra. Una vez el colorante ha penetrado en la fibra, éste es capaz de establecer un enlace covalente con el tejido. Tal unión química confiere al tejido unas excepcionales propiedades de solidez del color.

El problema actual de estos procesos es la elevada cantidad de sales que se requieren para contrarrestar el elevado potencial electronegativo de la fibra y lograr elevados porcentajes de agotamiento de colorante en el baño. Todos los residuos derivados del proceso posteriormente se vierten a los ríos generando un alto impacto ambiental.

2.2. PLANTEAMIENTO Y DECISIÓN SOBRE SOLUCIONES ALTERNATIVAS

La problemática existente con el uso elevado de sales tiene como origen la elevada electronegatividad o el gran potencial z que la fibra tiene en disolución. Se pretende investigar la viabilidad que representa la cationización de la superficie de la celulosa, mediante el empleo del agente de acoplamiento tipo silano: 3-aminopropiltrietoxisilano, como método alternativo a las sales que logre reducir el potencial z de la fibra y permita la difusión del colorante reactivo hacia la fibra.

2.3. DESARROLLO DE LAS SOLUCIONES ESCOGIDAS

En primer lugar, se ha hecho un estudio de la molécula cationizante y de las mejores condiciones en las que ésta se pueda emplear. Una vez establecida la metodología de trabajo con el silano, se ha trabajado de forma sistemática con diferentes colorantes siguiendo un procedimiento experimental reforzado con una metodología de cálculo que más adelante se explican en este apartado.

En concreto, se ha trabajado con tres tipos de colorantes listados debajo según el orden cronológico en el que se han empleado:

1. Colorantes reactivos
2. Colorantes directos
3. Colorantes ácidos

Todo el planning de trabajo se puede visualizar en el Diagrama de Gantt incluido al final de la sección.

2.3.1. ESTUDIO DEL SILANO Y DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA SU EMPLEO

El silano estudiado como agente de acoplamiento para modificar la superficie de la celulosa es el 3-aminopropiltrietoxisilano. La molécula tiene tres terminaciones etoxi y una funcionalidad amino.

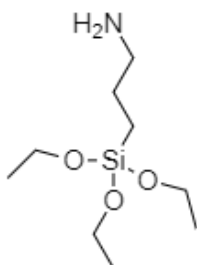


Imagen 1. Estructura de la molécula 3-aminopropiltrietoxisilano. Elaborada mediante programa Chemdraw.

Antes de realizar la modificación superficial del algodón con la molécula 3-aminopropiltrietoxisilano, se ha de provocar el cambio estructural de ésta mediante su hidrólisis para maximizar las posibilidades de éxito en la unión silano-fibra.

La molécula no sólo reacciona a través de hidrólisis, sino que también puede condensar consigo misma e ir formando cadenas poliméricas de siloxano. La presencia de siloxano no es de interés para el objetivo perseguido en el estudio y, en consecuencia, es necesario hacer un estudio de los mecanismos de reacción que gobiernan los procesos anteriormente mencionados para poder establecer las condiciones de contorno óptimas para la formación de silanol y la mínima presencia de polisiloxano.

2.3.1.1. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

Toda la información acerca de la hidrólisis que experimenta el silano ha sido obtenida de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

La hidrólisis del silano depende del pH del medio. La reacción se produce de forma mínima a pH neutro y va incrementando su aceleración en un factor 10 por cada unidad incrementada o reducida de pH ya sea hacia condiciones alcalinas o ácidas. El incremento de aceleración en potencia diez se produce siempre que el agua este en exceso en el medio.

Los protones del medio interaccionan con los oxígenos de los grupos etoxi de la molécula de silano.

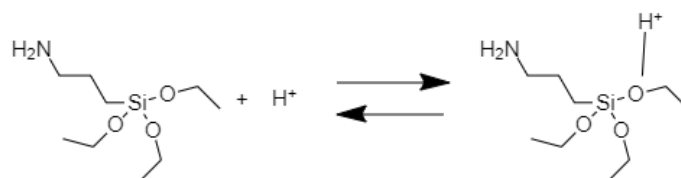


Imagen 2. Primera etapa de la reacción de hidrólisis del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

En la siguiente etapa de la reacción, se forma una molécula intermedia pentacoordinada en dónde la sustitución nucleofílica depende tanto de la concentración del sustrato como del nucleófilo.

Las moléculas de agua (1) interaccionan con los átomos de silicio y se genera un estado transitorio. En tal estado, el grupo saliente (3) sustrae electrones del silicio y el nucleófilo (2) aporta electrones al silicio. El grupo saliente (4) se desprende de la molécula en forma de etanol.

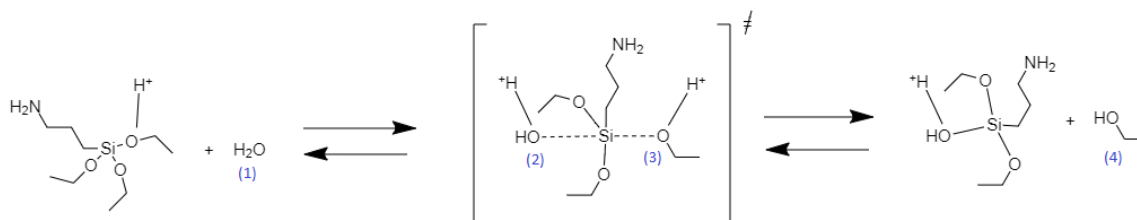


Imagen 3. Segunda etapa de la reacción de hidrólisis del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

El nucleófilo desprende el protón que tenía asociado y la molécula de silano gana un sustituyente hidrolizado.

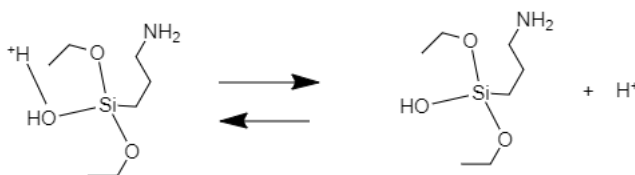


Imagen 4. Tercera etapa de la reacción de hidrólisis del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

2.3.1.2. REACCIÓN DE CONDENSACIÓN EN MEDIO ÁCIDO

Toda la información sobre la condensación que experimenta el silanol ha sido obtenida de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

La condensación del silanol se puede producir por dos vías. La primera vía se produce de forma más rápida y está más favorecida que la segunda vía. Ambas consisten en reacciones de equilibrio.

El proceso ocurre de forma más lenta a medida que el pH se acidifica. La mínima condensación se produce a pH 4 aunque el grado de sustitución en el átomo de silicio (cuán hidrolizado este el silano) puede modificar el pH mínimo de condensación.

La constante de equilibrio que gobierna las vías se ve influenciada por la presencia de agua, la naturaleza del alcohol empleado y la complejidad estructural del agente de acoplamiento usado.

- El agua desacelera el proceso de condensación. El máximo efecto que ésta tiene sobre dicha desaceleración se produce cuando el agua se encuentra en concentraciones de 0.75M. Además, un exceso de agua desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de silanol.

- A medida que el peso molecular del alcohol empleado aumenta, la constante de equilibrio disminuye. Se propicia la permanencia de elevadas concentraciones de silanol en el equilibrio.

- Cuanto más compleja es la estructura funcional del silano, la constante de equilibrio es más elevada. Por lo tanto, el proceso de condensación se ve favorecido.

Vía 1

Consiste en dos etapas en las que el silanol interacciona con el alcohol presente en el medio. Este alcohol puede provenir de la hidrólisis del silano o bien puede ser una fracción del propio medio si el alcohol es empleado como disolvente.

Para ejemplificar las reacciones producidas, se considera etanol debido a dos motivos. En primer lugar, el silano objeto de estudio ha sido el 3-aminopropiltrietoxisilano. En segundo lugar, cuando se trabajado con un medio basado en una mezcla de disolventes, se han empleado mezclas de etanol: agua en proporción 80:20.

En la primera etapa, el etanol presente en el medio actúa como nucleófilo y ocupa la posición de un grupo hidroxilo que se comporta como un grupo saliente.

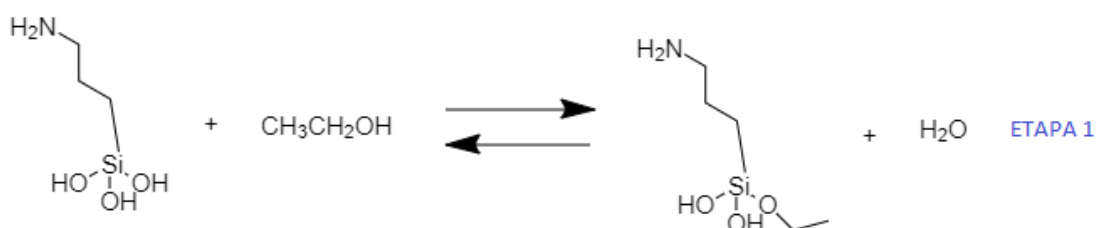


Imagen 5. Primera etapa de la vía 1 de la reacción de condensación del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

En la segunda etapa, moléculas de silano que han sufrido la sustitución nucleofílica reaccionan con moléculas de silanol totalmente hidrolizado: condensan y desprenden etanol. Tal etapa de se produce de forma iterativa produciendo la formación de cadenas de siloxano.

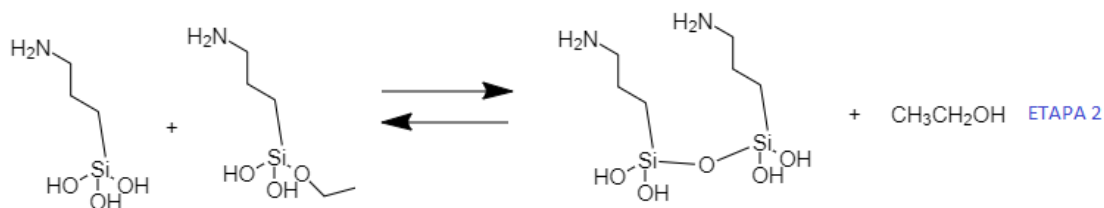


Imagen 6. Segunda etapa de la vía 1 de la reacción de condensación del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

Vía 2

Consiste en una etapa directa dónde moléculas de silanol condensan iterativamente y forman cadenas de siloxano.

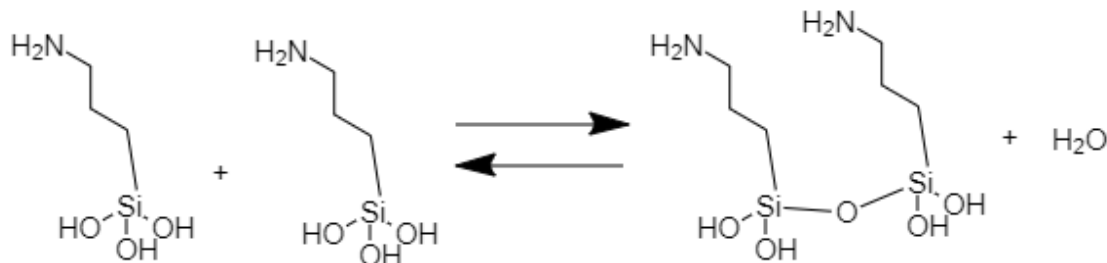


Imagen 7. Vía 2 de la reacción de condensación del silano. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Osterholtz y Pohl 2012)]

2.3.1.3. REACCIÓN CON LA FIBRA Y FORMACIÓN DE ENLACE COVALENTE

Durante la etapa de hidrólisis, las moléculas de silano se transforman en silanol pero a la vez moléculas de silanol o de silano pueden condensar para formar polisiloxano. Aún y así, se exponen dos modelos de interacción silano-fibra. En un modelo el proceso de condensación es mínimo y el de hidrólisis es máximo mientras que en el otro modelo la condensación se produce con mayor frecuencia y la hidrólisis con menor frecuencia.

En ambos modelos, el proceso de fijación sobre la fibra es idéntico. Las moléculas de silanol con hidroxilos libres interaccionan por puentes de hidrógeno con los hidroxilos de la fibra. Tras la retención del agente de acoplamiento mediante los enlaces secundarios, las muestras se someten a un proceso de calentamiento a 110 °C durante dos horas para asegurar la condensación del silanol con los hidroxilos de la fibra [(Abdelmouleh et al. 2002), (Abdmouleh, Boufi y Belgacem 2005)].

Por un lado, en el modelo de condensación frecuente se observa la dificultad que tiene el silano para fijarse sobre la fibra debido a la presencia de impedimentos estéricos producidos por las largas cadenas de siloxano formadas por la condensación de moléculas de silanol. Además, el polisiloxano presenta grupos etoxi debido a la incompleta hidrólisis del silano. Por otro lado, en el modelo de condensación mínima el silano no encuentra tantas dificultades para fijarse sobre la fibra debido a la mínima presencia de siloxano y a la máxima presencia de silanol.

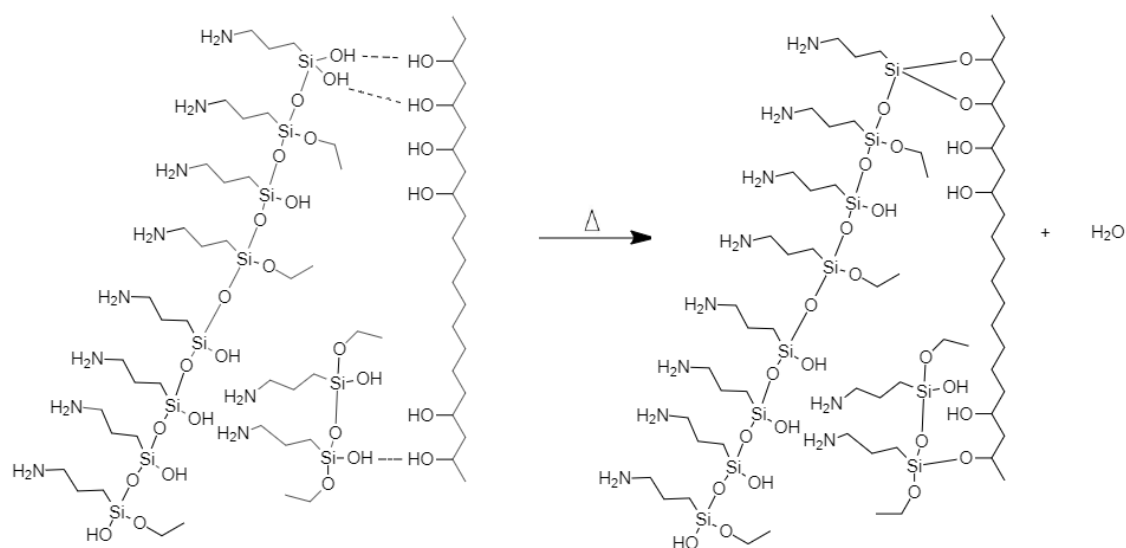


Imagen 8. Modelo de Condensación frecuente e Hidrólisis menor. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Mih, Mk y Ahmed 2018)]

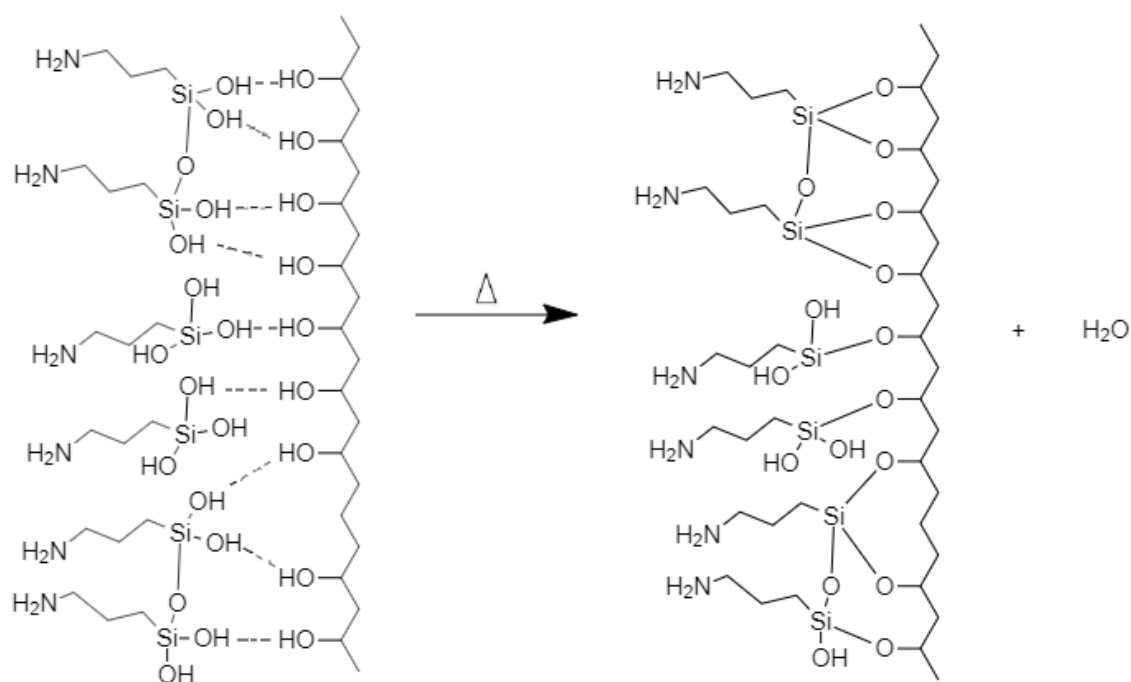


Imagen 9. Modelo de Condensación mínima e Hidrólisis máxima. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(Mih, Mk y Ahmed 2018)]

2.3.1.4. CONCLUSIONES

Tras investigar la teoría relacionada con los procesos de hidrólisis y de condensación que la molécula de silano pueda experimentar durante los ensayos, se decide establecer un pH ácido con valor de 4 en un medio de reacción acuoso. A tales condiciones, se espera lograr un alto grado de hidrólisis y la mínima formación de siloxano posible. Así, se logra que el proceso de fijación de la molécula sea lo más eficiente posible.

2.3.2. COLORANTES REACTIVOS

Salvo la información referente a la interacción colorante-silano, el resto de la información referente a los mecanismos de reacción que experimenta el colorante reactivo C.I. Reactive Red 43 ha sido extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

2.3.2.1. ESTRUCTURA DEL COLORANTE REACTIVO EMPLEADO

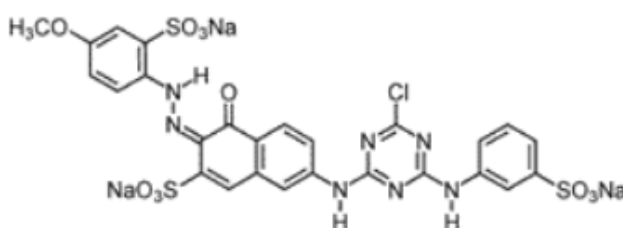


Imagen 10. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Reactive Red 43. Extraída de [(«Welcome to the Colour Index | Colour Index» [fecha indeterminada])]

Cuando los colorantes reactivos se emplean en los procesos de tintura pueden reaccionar mediante diferentes mecanismos. O bien, pueden reaccionar con la fibra o con el grupo amino del silano, o bien, con especies químicas presentes en el medio de reacción.

2.3.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN CON LA FIBRA

El colorante monoclorotriazínico reacciona con la celulosa ionizada en medio alcalino y a una temperatura comprendida entre los 20 y 100°C.

La reacción se trata de una esterificación que se produce por medio de una sustitución nucleofílica sobre el carbono enlazado al cloro. El nitrógeno, debido a su elevada electronegatividad, produce una deficiencia electrónica sobre el carbono y la celulosa ionizada actúa como nucleofílica. El cloro actúa como grupo saliente.

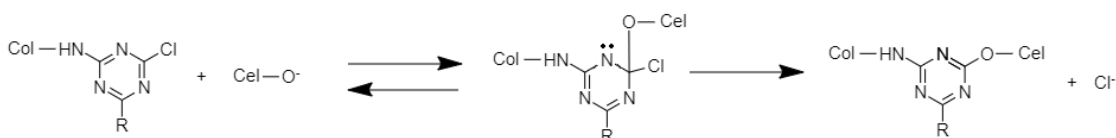


Imagen 11. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con la fibra de algodón. Elaborada mediante programa Chemdraw. Extraída de [(José Cegarra Sánchez, José Valdeperas 1981)]

2.3.2.3. MECANISMO DE REACCIÓN CON EL SILANO

El colorante monochlorotriazínico reacciona con el grupo amino del silano injertado. Dado que el nivel de pH del medio es muy elevado, el grupo amino del silano se encuentra predominantemente en forma no catiónica.

La reacción sigue una sustitución nucleofílica sobre el carbono enlazado al cloro. El nitrógeno del anillo aromático, debido a su elevada electronegatividad, produce una deficiencia electrónica sobre el carbono y el grupo amino del silano actúa como grupo nucleofílico. El cloro actúa como grupo saliente extrayendo un hidrógeno del grupo amino y transformándose en ácido clorhídrico.

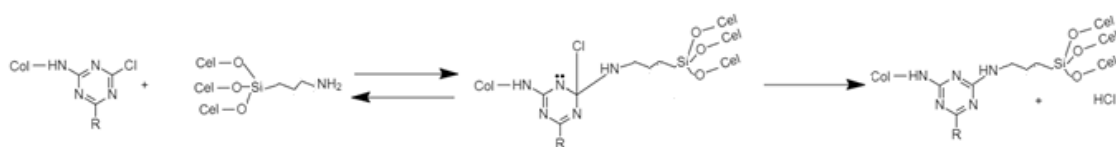


Imagen 12. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con la molécula 3-aminopropiltietoxisilano. Elaborada mediante programa Chemdraw.

2.3.2.4. MECANISMO DE REACCIÓN CON EL MEDIO

El colorante monochlorotriazínico puede reaccionar con los grupos hidróxilo presentes en el agua. Los grupos hidroxilo actúan como moléculas nucleofílicas que desplazan al cloro presente en el anillo a través de una sustitución nucleofílica.

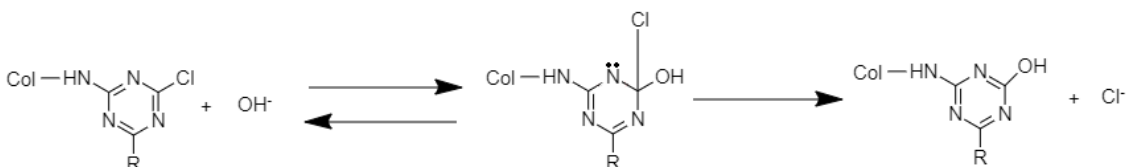


Imagen 13. Mecanismo de reacción del colorante reactivo con el medio. Elaborada mediante programa Chemdraw. Extraída de [(José Cegarra Sánchez, José Valdeperas 1981)]

2.3.2.5. PROCESO DE ABSORCIÓN Y FIJACIÓN DEL COLORANTE SOBRE LA FIBRA

El colorante interactúa con la fibra en tres etapas:

1. Absorción del colorante en la fibra. Ocurre en medio neutro, la presencia de un electrolito o una reducción de la carga superficial negativa de la fibra reducen el potencial z de la fibra, lo que permite que el colorante pueda penetrar en la fibra.
2. Reacción del colorante en medio básico. El colorante reacciona con los grupos hidróxilo de la celulosa y los presentes en el agua. También puede haber reacción con los grupos amino del silano injertado sobre la fibra.
3. El colorante hidrolizado, que no ha quedado unido covalentemente a la fibra, se pierde tras el lavado de la fibra.

La difusión del colorante hacia el interior de la fibra es clave. Se distinguen dos etapas en el proceso de difusión.

Antes de la saturación de la fibra, una parte del colorante que haya podido acceder a la fibra podrá formar enlace covalente con la fibra (1) o con el silano injertado (2). La otra parte del colorante que haya podido acceder a la fibra se hidrolizará y establecerá puentes de hidrógeno con la fibra (3). Esta unión del colorante-fibra es más débil y el colorante se desprende tras el lavado del tejido.

Cuando la fibra queda saturada de colorante, el colorante restante permanece en la solución externa donde se hidroliza (4).

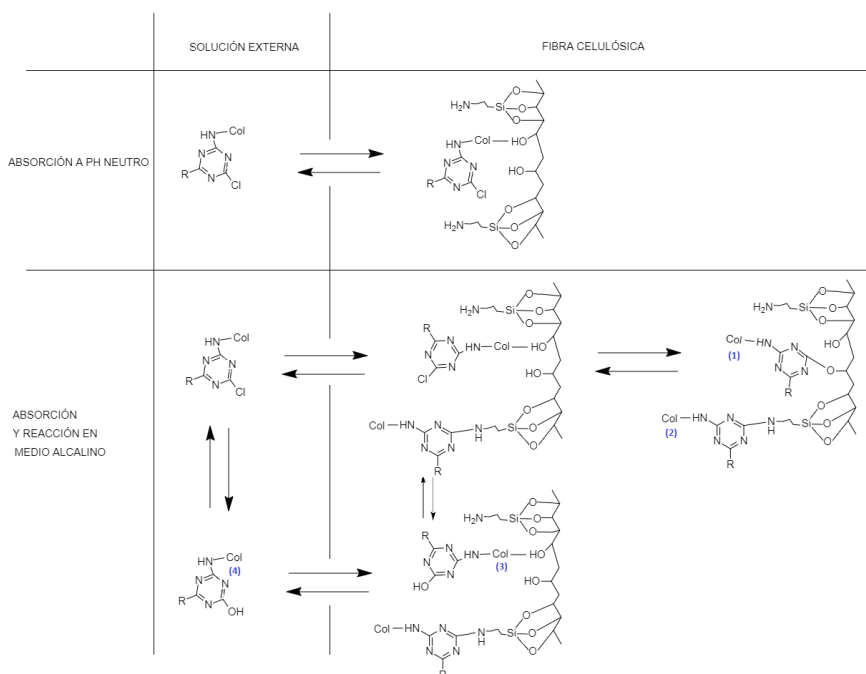


Imagen 14. Esquema del proceso de absorción y fijación del colorante reactivo sobre la fibra. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

2.3.2.6. DATOS TÉCNICOS PARA LA PREPARACIÓN DEL COLORANTE

Los datos técnicos referentes a las cantidades de los reactivos a emplear han sido consultados en el catálogo del fabricante del colorante.

El colorante se ha de preparar atendiendo a que su masa sea un 3.5% en peso respecto de la masa de la fibra a teñir.

La relación de baño (R/B) con la que se ha trabajado ha sido 1:60. Los diferentes reactivos utilizados en los baños se especifican a continuación:

Para todas las muestras (tanto tratadas como sin tratar), se introdujo bicarbonato sódico e hidróxido de sodio cuando los baños llegan a 90°C en las cantidades indicadas continuación:

Reactivo	Concentración	Cantidad
Hidróxido de sodio	100 g/L	12 mL/L baño
Bicarbonato sódico	20 g/L	-

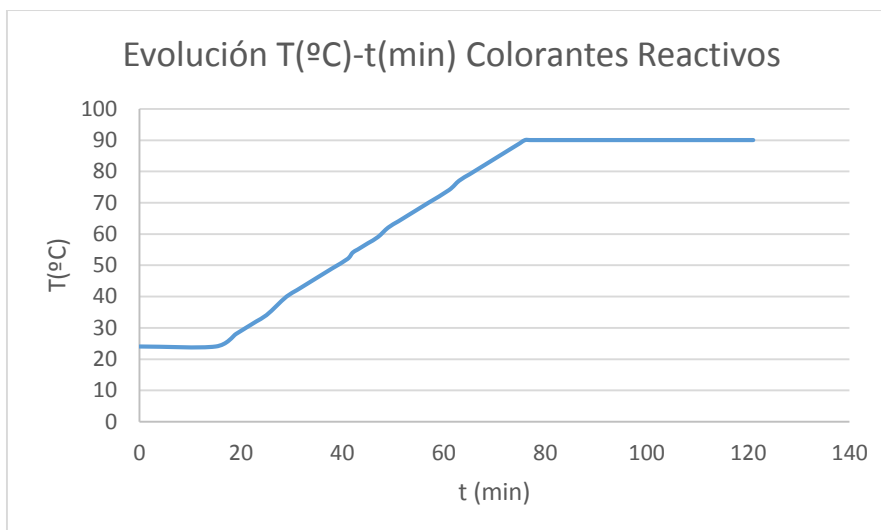
Tabla 1. Datos técnicos referentes a los reactivos a echar en el baño de colorante reactivo en la etapa de reacción.

En caso de querer teñir una muestra a través del método tradicional basado en el empleo de sales se ha de añadir sulfato sódico en una concentración de 70g/L para que sirva como electrolito capaz de reducir el potencial z de la fibra.

2.3.2.7. DATOS TÉCNICOS PARA LA REALIZACIÓN DE LA TINTURA

El proceso de tintura realizado se ha realizado en una Linitest con baño de glicerina y siempre bajo condiciones de rotación de 30 rpm y bajo una potencia eléctrica de 1KW.

En todos los ensayos, siempre se ha dejado la fibra sumergida en el baño de colorante a temperatura ambiente durante quince minutos. A continuación, se adjunta la gráfica Temperatura(°C)-tiempo(min) que describe el proceso de calentamiento que experimenta la fibra durante su tintura:



Gràfica 1. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes reactivos. La recta de temperatura empleada se ha extraído de trabajos previos desarrollados en el laboratorio de Tinturas y Solídeces del INTEXTER

Una vez se tiñen las muestras, se lavan bajo agua para eliminar el colorante hidrolizado y se someten a un lavado con una disolución de 0.5g/L de Hostapal a 85°C durante 20 minutos en una Linitest. Tras el baño con Hostapal, las fibras se vuelven a lavar con agua.

2.3.3. COLORANTES DIRECTOS

Salvo la información referente a la interacción colorante-silano, el resto de la información referente a los mecanismos de reacción que experimenta el colorante directo C.I. Direct Red 23 ha sido extraída de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

2.3.3.1. ESTRUCTURA DEL COLORANTE DIRECTO EMPLEADO

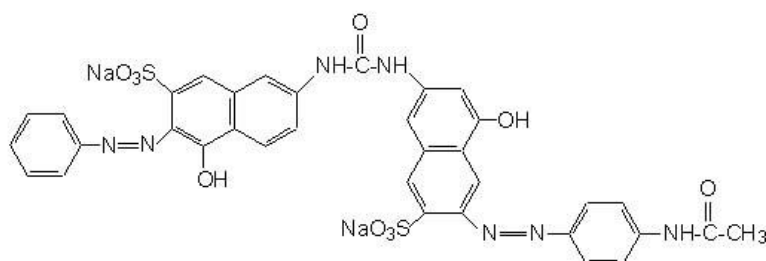


Imagen 15. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Direct Red 23. Extraída de [(Morales-Guzmán y Melgoza-Alemán 2009)]

2.3.3.2. MECANISMO DE REACCIÓN

En disolución, las moléculas de colorante desprenden los iones de sodio y se quedan en forma de anión.

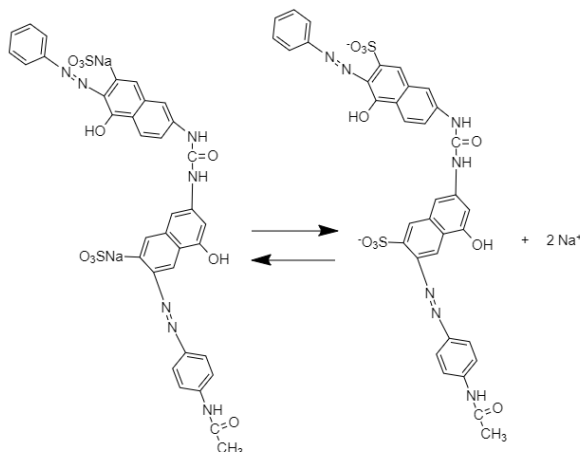


Imagen 16. Ionización del colorante directo C.I. Direct Red 23. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

Una vez las moléculas penetran en la fibra, establecen enlaces de tipo secundario a través de puentes de hidrógeno. Los grupos hidroxilo del colorante interaccionan con los de la celulosa (1), los grupos carbonilo del colorante interaccionan con los grupos amino del silano (2) y los grupos amino del colorante interaccionan con los grupos amino del silano (3). A mayor volumen tenga la molécula de colorante, mayor fijación tendrá al poderse establecer un mayor número de enlaces.

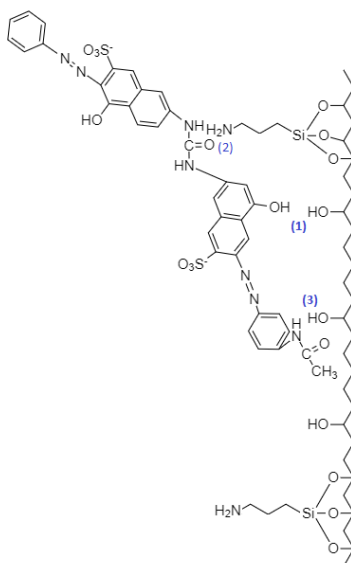


Imagen 17. Mecanismos de reacción del colorante directo con la fibra modificada. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

2.3.3.4. DATOS TÉCNICOS PARA LA PREPARACIÓN DEL COLORANTE

Los datos técnicos referentes a las cantidades de los reactivos a emplear han sido consultados en libros de procedimientos de tintura.

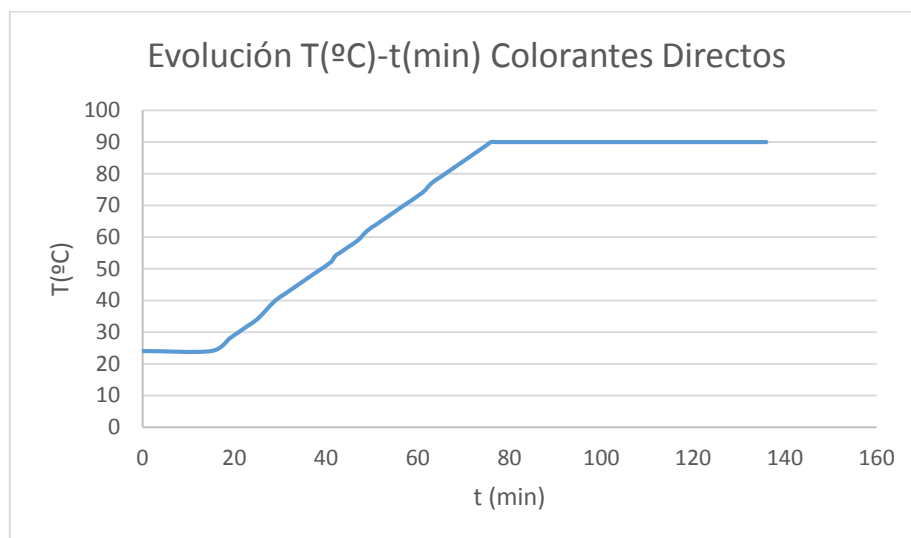
El colorante se ha de preparar atendiendo a que su masa sea un 3% en peso respecto de la masa de la fibra a teñir.

En caso de querer teñir una muestra a través del método tradicional basado en el empleo de sales se ha de echar sulfato sódico en una concentración de 10g/L.

2.3.3.5. DATOS TÉCNICOS PARA LA REALIZACIÓN DE LA TINTURA

El proceso de tintura realizado se ha realizado en una Linitest con baño de glicerina y siempre bajo condiciones de rotación de 30 rpm y bajo una potencia eléctrica de 1KW.

En todos los ensayos, siempre se ha dejado la fibra sumergida en el baño de colorante a temperatura ambiente durante quince minutos. A continuación, se adjunta la gráfica Temperatura(°C)-tiempo(min) que describe el proceso de calentamiento que experimenta la fibra durante su tintura:



Gráfica 2. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes directos. La evolución de la temperatura se ha basado en la recta empleada para colorantes reactivos.

Una vez se tiñen las muestras, se lavan bajo agua para eliminar el colorante adherido superficialmente y se someten a un lavado con una disolución de 0.5g/L de Hostapal a 85°C durante 20 minutos en una Linitest. Tras el baño con Hostapal, las fibras se vuelven a lavar con agua.

2.3.4. COLORANTES ÁCIDOS

2.3.4.1. ESTRUCTURA DEL COLORANTE ÁCIDO EMPLEADO

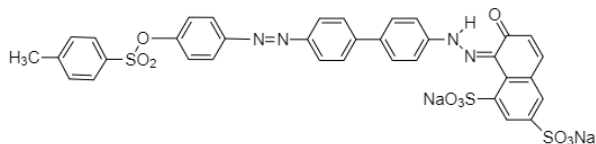


Imagen 18. Estructura del colorante reactivo usado: C.I. Acid Red 43. Extraída de [(«Welcome to the Colour Index | Colour Index» [fecha indeterminada])]

2.3.4.2. MECANISMO DE REACCIÓN DEL COLORANTE ÁCIDO

Salvo la información referente a la interacción colorante-silano, el resto de la información referente a los mecanismos de reacción que experimenta el colorante directo C.I. Direct Red 23 ha sido extraída de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

Las moléculas de colorante ácido se disocian desprendiendo iones sodio tal y como se indica en el posterior equilibrio:

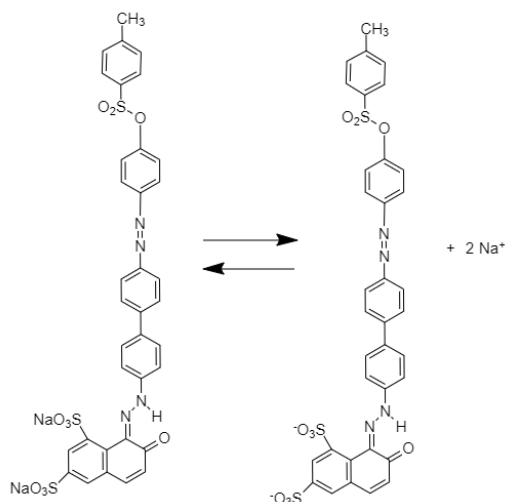


Imagen 19. Ionización del colorante ácido C.I. Acid Red 43. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

La fibra de celulosa en medio ácido (ácido acético) sufre las siguientes reacciones. Inicialmente, el grupo amino del silano injertado en la fibra de celulosa se protona. En una segunda reacción, posibles aniones presentes en el medio como pueda ser el acetato, proveniente de la disociación del ácido acético, establecen enlaces iónicos con los grupos amino protonados.

Estos aniones interaccionan antes que el colorante con los grupos protonados debido a que difunden con mayor velocidad hacia la fibra al tener un tamaño molecular más pequeño.

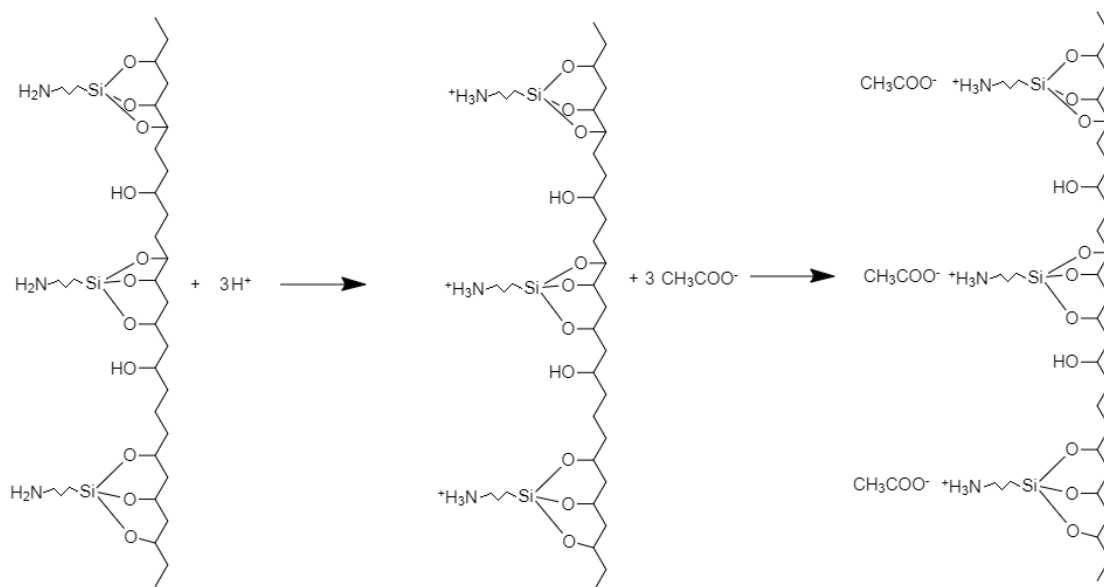


Imagen 20. Reacciones de la fibra silanizada con el medio. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

Cuando las moléculas del colorante empiezan a llegar a la fibra y a interaccionar con los grupos amino protonados del silano se produce la siguiente reacción reversible:

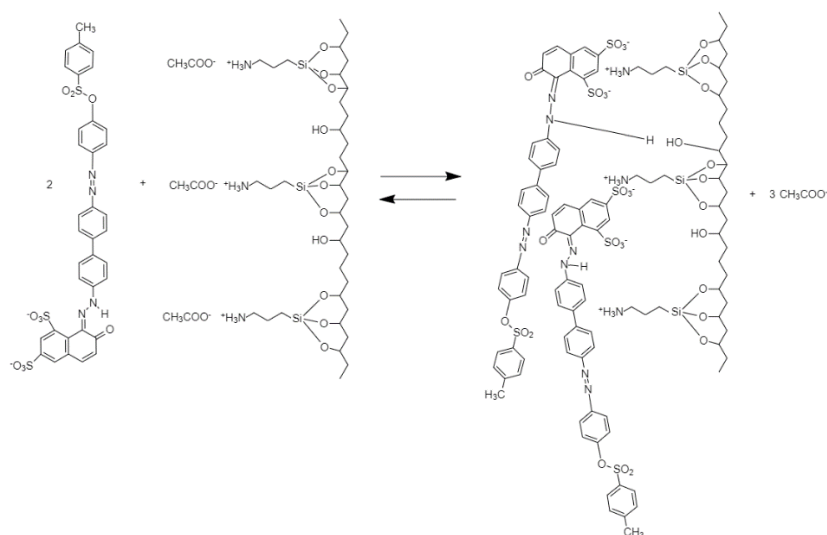


Imagen 21. Mecanismos de reacción del colorante ácido con la fibra modificada. Elaborada mediante programa Chemdraw. Concepto extraído de [(José Cegarra Sánchez, José Valldeperas 1981)]

El colorante es capaz de desplazar a los iones acetato debido a que es capaz de establecer enlaces iónicos y además enlaces secundarios con la fibra.

2.3.4.3. DATOS TÉCNICOS PARA LA PREPARACIÓN DEL COLORANTE

Los datos técnicos referentes a las cantidades de los reactivos a emplear han sido consultados en trabajos previos desarrollados en el laboratorio de Tinturas y Solideces del INTEXTER.

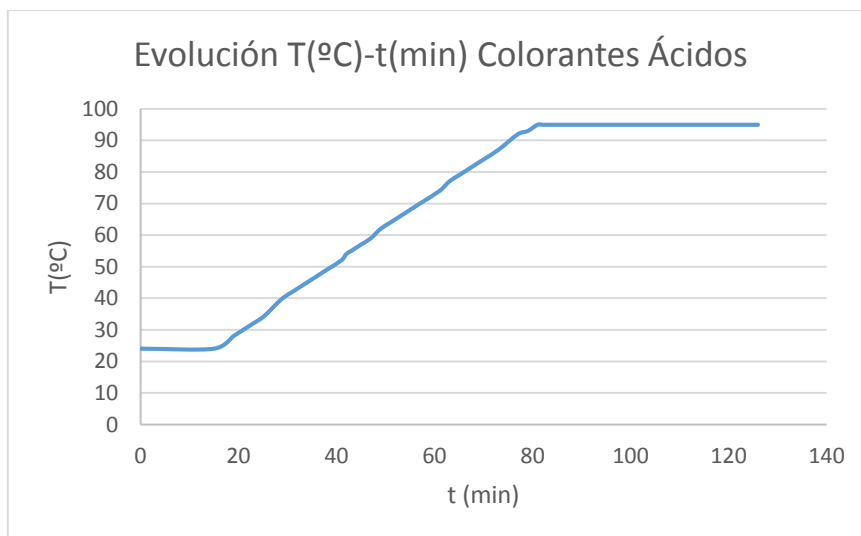
El colorante se ha de preparar atendiendo a que su masa sea un 3% en peso respecto de la masa de la fibra a teñir.

Para todas las muestras, se ha de echar ácido acético al medio en una concentración tal que su masa sea un 0.5% en peso respecto de la masa de la fibra a teñir.

2.3.4.4. DATOS TÉCNICOS PARA LA REALIZACIÓN DE LA TINTURA

El proceso de tintura realizado se ha realizado en una Linitest con baño de glicerina y siempre bajo condiciones de rotación de 30 rpm y bajo una potencia eléctrica de 1KW.

En todos los ensayos, siempre se ha dejado la fibra sumergida en el baño de colorante a temperatura ambiente durante quince minutos. A continuación, se adjunta la gráfica Temperatura(°C)-tiempo(min) que describe el proceso de calentamiento que experimenta la fibra durante su tintura:



Gráfica 3. Evolución temporal de la temperatura en la tintura con colorantes ácidos. La evolución de la temperatura se ha basado en la seguida para colorantes reactivos y en información proporcionada en catálogos de tintura

Las muestras con colorantes ácidos sólo se someten a un lavado bajo agua. No se lavan con una disolución de Hostapal debido a la agresividad que éste tiene frente a los colorantes ácidos.

2.3.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS

2.3.5.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES TAMPÓN

Verter las cantidades necesarias de ácido acético y de acetato de sodio, en función del baño a preparar, en vaso de precipitados o en Erlenmeyer.

- En caso de que las muestras se traten con concentraciones bajas de silano (Concentraciones ≤ 5.4 g/L), enrasar con agua destilada. El volumen de silano es despreciable y no se tiene que tener en cuenta para calcular el agua destilada necesaria para enrasar.
- Con concentraciones mayores, trabajar con mezclas etanol: agua en proporción 80:20 (4*). El ácido y el acetato se disuelven en la fracción acuosa. Posteriormente, se añade el etanol. El volumen de silano puede ser importante. Mantener la proporción de mezcla etanol: agua entre ellos y no respecto al baño.

2.3.5.2. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

Una vez se echa el silano en el medio de reacción, dejar que la molécula hidrolice durante una hora (4*).

- En los ensayos con muestras de un gramo, se emplean tubos Falcon que se hacen rotar a cincuenta revoluciones por minuto.
- En los ensayos con muestras de dos gramos, se usan tubos metálicos que van rotando a treinta revoluciones por minuto en máquina Linitest con baño de agua a temperatura ambiente



Imagen 22. Linitest con baño de agua



Imagen 23. Interior de la Linitest con baño de agua

2.3.5.3. ABSORCIÓN POR LA FIBRA Y FORMACIÓN DE ENLACE COVALENTE

La reacción con la fibra se puede realizar por dos métodos:

1. Agotamiento del silano introduciendo la fibra en tubos metálicos que van rotando en máquina Linitest con baño de agua a temperatura ambiente durante una hora y media [(Mih, Mk y Ahmed 2018)]. Las muestras se enrollan en espirales metálicas para que no se arruguen durante el proceso. Así, las muestras siempre tienen expuesta la misma área de contacto fibra-baño.
2. Fulardado de la fibra con Pad-Steam y posterior pre-secado. El pre-secado puede ser:
 - A temperatura ambiente durante una hora y media
 - Secado directo mediante la Rame a 90°C durante tres minutos



Imagen 24. Pad-Steam de laboratorio. Tiene los rodillos calibrados para ejercer una presión de 5 kg/cm² y asegurar un 100% de impregnación en los tejidos



Imagen 25. Sistema de calentamiento Rame. Configurada para calentar a 90°C durante tres minutos



Imagen 26. Bandeja móvil para poner muestras en la Rame. Se desplaza por el interior de la Rame durante el tiempo fijado: tres minutos

Secado de la fibra a 110°C durante dos horas en estufa [(Abdelmouleh et al. 2002), (Abdmouleh, Boufi y Belgacem 2005)] con entrada-salida de aire.



Imagen 27. Estufa Selecta con sistema entrada-salida aire para el secado de fibras.

2.3.5.4. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE COLORANTE

Las disoluciones de los colorantes se han de preparar siempre siguiendo la misma metodología para asegurar que el colorante se haya disuelto adecuadamente y evitar la presencia de colorante coagulado:

1. Echar unas cuatro gotas de agua destilada fría sobre el colorante sólido. Con una vareta de vidrio, mezclar el colorante con el agua hasta observar uniformidad en la mezcla. Este paso también es denominado **Empaste del colorante**.



Imagen 28. Mezcla de colorante ácido-agua destilada recién empastada

ATENCIÓN: Los colorantes ácidos tienen una solubilidad más baja que los colorantes directos y reactivos. Requieren la adición de más gotas.

2. Calentar agua destilada hasta temperaturas de como mínimo 70 grados centígrados
3. Precipitar el agua caliente sobre la mezcla mediante un cuentagotas.
- PRECAUCIÓN:** Vigilar por la posible formación de vapores del colorante.
4. Una vez se haya logrado una disolución con suficiente volumen, ir diluyendo hasta punto de enrase con agua destilada fría.
5. Mantener la disolución bajo agitación moderada hasta que se emplee.



Imagen 29. Disolución de colorante ácido bajo agitación moderada

2.3.5.5. TINTURA DE LAS MUESTRAS Y POSTERIOR LAVADO

Agotamiento del colorante para tinturas reactivas, ácidas y directas introduciendo la fibra en tubos metálicos que van rotando en máquina Linitest con baño de glicerina. Se siguen las indicaciones especificadas en el apartado de datos técnicos del colorante a utilizar. Tras el proceso, se recogen muestras de los baños para su posterior análisis.



Imagen 30. Linitest con baño de glicerina

2.3.5.6. OBTENCIÓN DE RESULTADOS

Se mide la absorbancia de las muestras de baño de colorante recogidas previamente mediante un espectrofotómetro UV-Visible. Posteriormente, con la ecuación de la recta de calibrado del colorante correspondiente, se determina la concentración de colorante restante tras el proceso de tintura.



Imagen 31. Espectrómetro UV-Visible Shimadzu

Una vez las muestras teñidas están secas, se miden sus parámetros del espacio de color CIELab para poder realizar comparaciones de semejanza entre el color que tengan las diferentes muestras. Por otro lado, se recopilan las curvas K/S en el rango del visible para poder realizar un estudio comparativo entre muestras desde un punto de vista cualitativo.



Imagen 32. Espectrofotómetro CM-3600D Konica Minolta. Imagen extraída de [(«CM-3600d Spectrophotometer | Konica Minolta Sensing» [fecha indeterminada])]

2.3.6. DETERMINACIÓN DE LA RECTAS DE CALIBRADO PARA CADA COLORANTE

2.3.6.1. RECTA DE CALIBRADO COLORANTE REACTIVO

Se preparó una disolución madre de colorante directo con una concentración de 583.11 mg/L. Una vez establecida la línea de base con dos disoluciones de blanco, se realizó una primera medida de la absorbancia de la disolución madre para determinar si las mediciones de absorbancia cumplían con la ley de Lambert-Beer. Tras haber asegurado el trabajar con una concentración que cumpliera con la ley, se determinó el valor de la longitud de onda de absorbancia máxima que presenta el colorante reactivo. Tal valor se corresponde a 506 nm.

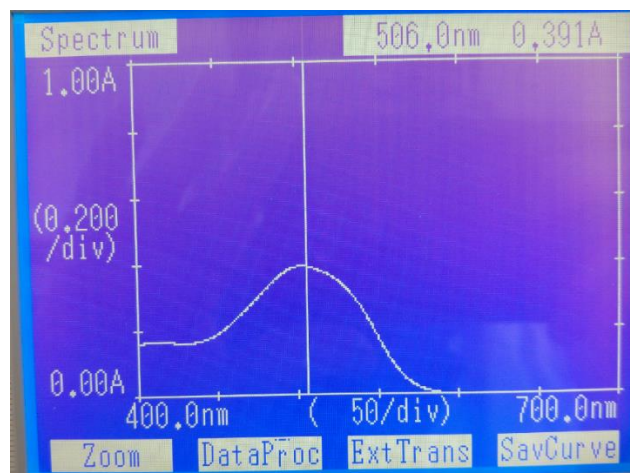
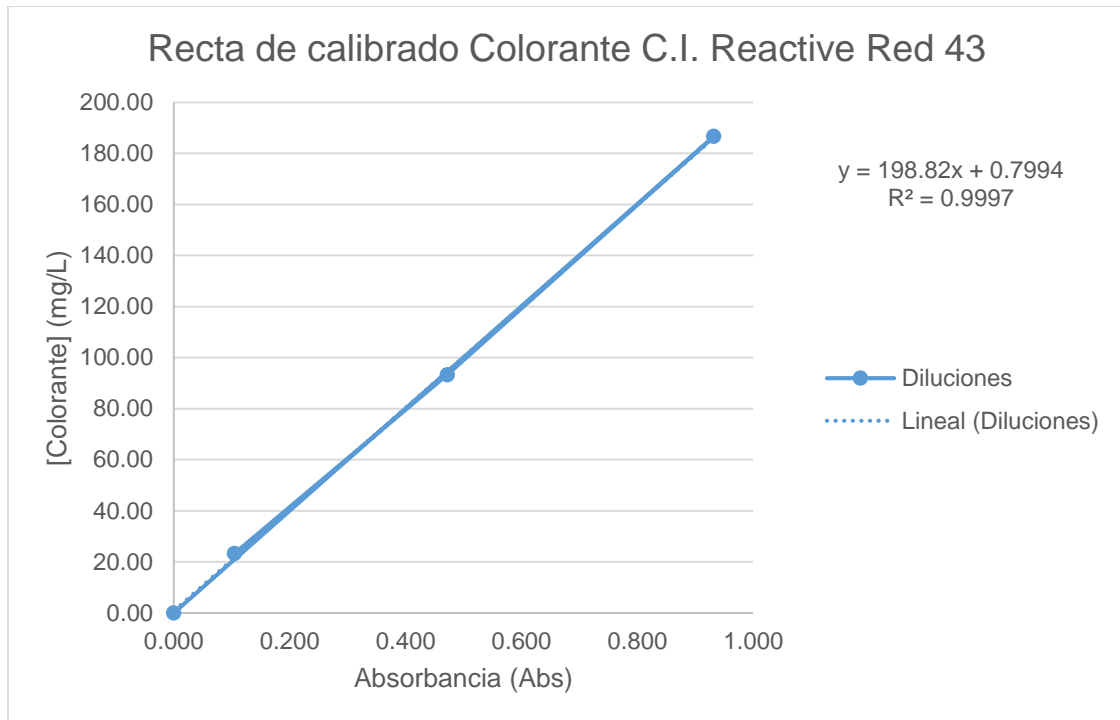


Imagen 33. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Reactive Red 43 en la región del visible

Se prepararon diferentes diluciones y se determinó la absorbancia que presentaba cada muestra. Las siguientes tabla y gráfica recopilan los resultados:

Dilución	[Colorante] (mg/L)	Absorbancia (Abs)
-	0.00	0.000
1	186.60	0.932
2	93.30	0.472
3	23.32	0.105

Tabla 2. Absorbancias diluciones colorante C.I. Reactive Red 43 para crear recta de calibrado



Gràfica 4. Recta de calibrado para el colorante C.I. Reactive Red 43

2.3.6.1. RECTA DE CALIBRADO COLORANTE DIRECTO

Se preparó una disolución madre de colorante directo que cumpliera con la ley de Lambert-Beer y se determinó el valor de la longitud de onda de absorbancia máxima que presenta el colorante directo. Tal valor se corresponde a 501 nm.

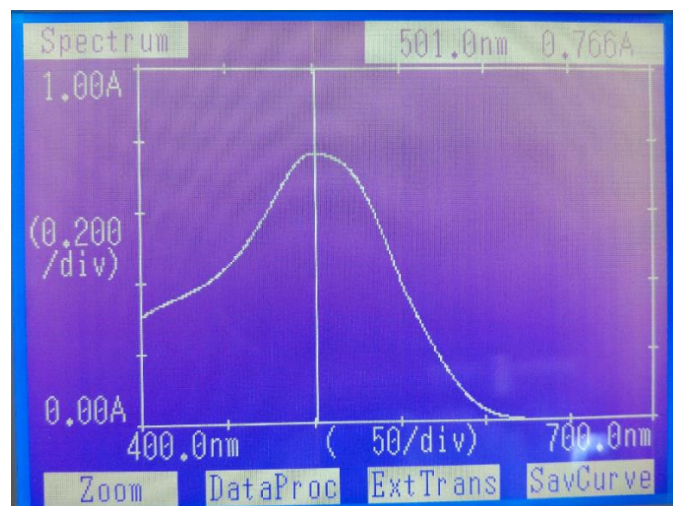
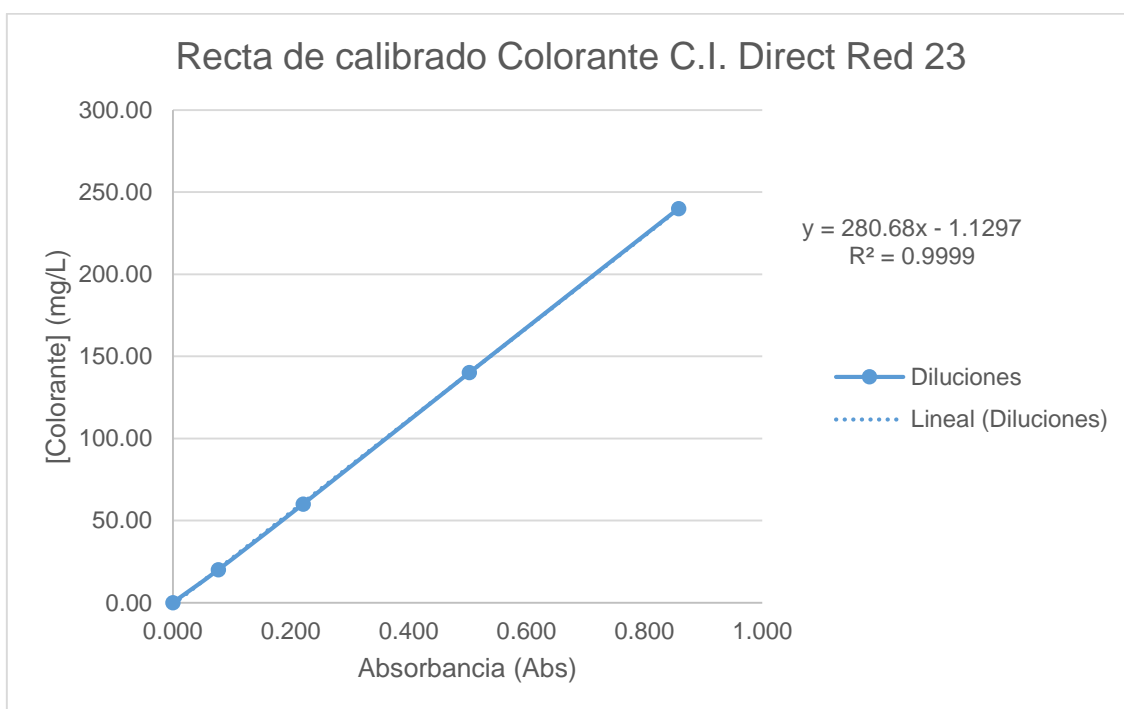


Imagen 34. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Direct Red 23 en la región del visible

Se prepararon diferentes diluciones y se determinó la absorbancia que presentaba cada muestra. Las siguientes tabla y gráfica recopilan los resultados:

Dilución	[Colorante] (mg/L)	Absorbancia (Abs)
-	0.00	0.000
1	20.00	0.077
2	60.00	0.221
3	140.00	0.503
4	240.00	0.858

Tabla 3. Absorbancias diluciones colorante C.I. Direct Red 23 para crear recta de calibrado



Gráfica 5. Recta de calibrado para el colorante C.I. Direct Red 23

2.3.6.1. RECTA DE CALIBRADO COLORANTE ÁCIDO

Se preparó una disolución madre de colorante ácido con una concentración de 602 mg/L. Una vez establecida la línea de base con dos disoluciones de blanco, se realizó una primera medida de la absorbancia de la disolución madre para determinar si las mediciones de absorbancia cumplían con la ley de Lambert-Beer. Tras haber asegurado el trabajar con una concentración que cumpliera con la ley, se determinó el valor de la longitud de onda de absorbancia máxima que presenta el colorante directo. Tal valor se corresponde a 510 nm.

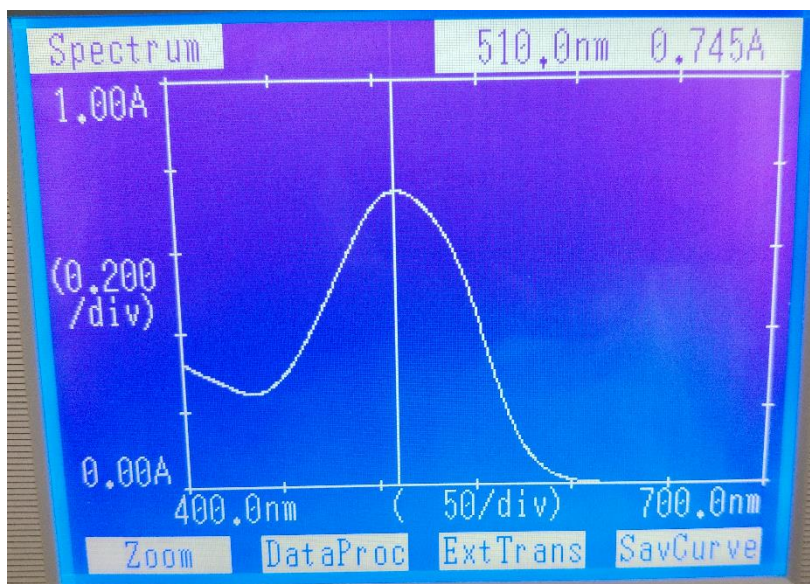
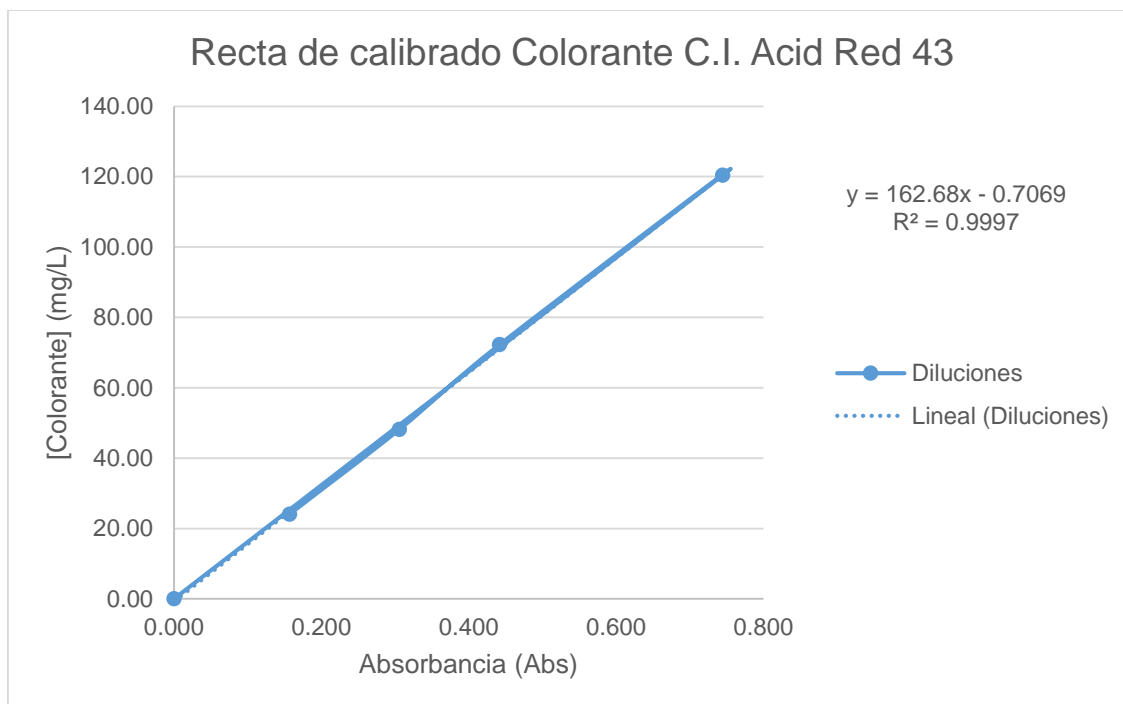


Imagen 35. Espectro de absorbancia del colorante C.I. Acid Red 43 en la región del visible

Se prepararon diferentes diluciones y se determinó la absorbancia que presentaba cada muestra. La siguientes tabla y gráfica recopilan los resultados:

Dilución	[Colorante] (mg/L)	Abs
-	0.00	0.000
Dilución 1	120.40	0.745
Dilución 2	72.24	0.442
Dilución 3	48.16	0.306
Dilución 4	24.08	0.157

Tabla 4. Absorbancias diluciones colorante C.I. Acid Red 43 para crear recta de calibrado



Gràfica 6. Recta de calibrado para el colorante C.I. Acid Red 43

2.3.7. CÁLCULOS NECESARIOS PARA EL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.7.1. MEDIO DE REACCIÓN TAMPONADO

El pH del medio de reacción para todos los experimentos ha sido fijado en un valor de 4 y se ha deseado que se mantuviera constante durante las reacciones de hidrólisis y de silanización. Se ha escogido un tampón de ácido acético/acetato para mantener el pH invariable.

Se emplea la fórmula de Henderson-Hasselbalch para encontrar la relación $[HA]/[A^-]$ que han de tener el ácido acético y el acetato de sodio en disolución.

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

El ácido acético es un ácido monoprótico con sólo un valor $pKa = 4.76$. Se sustituye el valor en la fórmula y se impone un pH de valor 4

$$4 = 4.74 + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$-0.74 = \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{-0.74} = 0.1819$$

Se establece que las disoluciones han de tener las siguientes concentraciones:

Especie	Concentración (M)
Acetato de sodio	0.1819
Ácido acético	1

Tabla 5. Concentraciones de [HA] y [A⁻] en disoluciones tampón con pH 4

Sabiendo las masas molares de los compuestos y los datos técnicos de los reactivos (densidad, pureza), se pueden definir los factores de conversión a emplear para deducir la cantidad a disolver de cada sustancia durante la preparación de los medios de reacción.

Acetato de sodio

$$\text{Masa acetato de sodio (g)} = \text{Volumen baño (ml)} \frac{0.1819 \text{ moles } A^{-}}{10^3 \text{ ml}} \frac{82.03 \text{ g } A^{-}}{1 \text{ mol } A^{-}}$$

Ácido acético

$$\text{Volumen ácido acético (ml)} = \text{Volumen baño (ml)} \frac{1 \text{ mol HA } 60.05 \text{ g HA}}{10^3 \text{ ml}} \frac{100 \text{ g reactivo}}{1 \text{ mol HA}} \frac{0.94 \text{ L}}{96 \text{ g HA}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

Cabe destacar que este procedimiento es válido para ensayos en los que se trabaja con silano en medio acuoso. En los casos en los que se emplea como medio una mezcla de etanol: agua y mayores concentraciones de silano, se sigue el siguiente protocolo:

- Se preparan las cantidades de ácido acético y acetato de sodio determinadas para el procedimiento con silano en medio acuoso.
- Se añaden 6 mL de ácido acético sin importar el volumen del baño. La adición de ácido acético permite contrarrestar la sobre basicidad generada por las elevadas cantidades de silano y de etanol presentes. Experimentalmente, se encontró que la adición de 6 mL de HA permitía llevar el pH del medio a un valor cercano a 4.73, valor considerado como apto para los ensayos en medio ácido.

2.3.7.2. BAÑOS PARA LA HIDRÓLISIS Y EL PROCESO DE SILANIZACIÓN DE LA FIBRA

Para ambos procesos, se ha fijado una relación de baño (R/B) equivalente a 1:35. Por lo tanto, se establecen los siguientes factores de conversión para determinar el volumen de baño a emplear:

$$\text{Volumen de baño (mL)} = \text{Masa muestra (g)} \frac{35 \text{ mL}}{1 \text{ gramo}}$$

La composición del baño será diferente en función de la concentración de silano con la que se desee trabajar. El límite de solubilidad del silano en medio acuoso son 5.4 g/L. Para disolver concentraciones superiores se ha de trabajar con mezclas de alcohol: agua. Se decide trabajar con una mezcla etanol: agua en proporción 80:20 [(Mih, Mk y Ahmed 2018)].

Por lo tanto, los cálculos a realizar dependen de si la concentración de trabajo es baja o de si la concentración es elevada.

- Concentraciones de silano en medio acuoso

El acetato de sodio y el ácido acético se disuelven hasta que el baño tenga el volumen establecido por la relación de baño.

- Concentraciones de silano en mezcla etanol: agua

Debido a que el silano se encuentra en mayores proporciones, el volumen de silano en baño es significativo. Con el objetivo de mantener la relación etanol: agua en 80:20, se realizan los siguientes cálculos:

$$\text{Volumen etanol: agua (mL)} = \text{Volumen baño (mL)} - \text{Volumen silano (mL)}$$

$$\text{Volumen silano (mL)} = \text{Masa silano (g)} \frac{1 \text{ mL}}{0.95 \text{ g silano}}$$

$$\text{Volumen etanol (mL)} = 0.8 * \text{Volumen etanol: agua (mL)}$$

$$\text{Volumen agua (mL)} = 0.2 * \text{Volumen etanol: agua (mL)}$$

2.3.7.3. BAÑOS DE COLORANTE

Se ha fijado una relación de baño (R/B) equivalente a 1:60. Por lo tanto, se establece el siguiente factor de conversión para determinar el volumen de baño a emplear:

$$\text{Volumen de baño colorante (mL)} = \text{Masa muestra (g)} \frac{60 \text{ mL}}{1 \text{ gramo}}$$

En función del colorante empleado, se han de disolver en el baño de colorante un mayor o un menor número de sustancias.

Colorante directo

En los baños de colorante directo, la cantidad de colorante a emplear equivale a un 3% en masa respecto de la fibra.

$$\text{Masa colorante directo (g)} = \text{masa fibra (g)} \frac{3 \text{ g colorante directo}}{100 \text{ g fibra}}$$

Además, con estos colorantes sólo se ha de añadir sal en caso de querer teñir muestras con sal.

$$\text{Masa sulfato sódico (g)} = \text{volumen baño (ml)} \frac{10 \text{ g sulfato sódico}}{10^3 \text{ ml baño}}$$

Colorante reactivo

En los baños de colorante reactivo, la cantidad de colorante a emplear equivale a un 3.5% en masa respecto de la fibra.

$$Masa\ colorante\ reactivo(g) = masa\ fibra\ (g) \frac{3.5\ g\ colorante\ reactivo}{100\ g\ fibra}$$

Con estos colorantes se ha de añadir sal en caso de querer teñir muestras con sal.

$$Masa\ sulfato\ sódico(g) = volumen\ baño\ (ml) \frac{70\ g\ sulfato\ sódico}{10^3\ ml\ baño}$$

Además, se ha de crear un medio de reacción alcalino mediante bicarbonato e hidróxido de sodio.

$$Masa\ bicarbonato\ sódico(g) = volumen\ baño\ (ml) \frac{20\ g\ bicarbonato\ sódico}{10^3\ ml\ baño}$$

$$Volumen\ NaOH\ 100\ g/L = volumen\ baño\ (ml) \frac{12\ ml\ NaOH\ 100\ g/L}{10^3\ ml\ baño}$$

Colorante ácido

En los baños de colorante ácido, la cantidad de colorante a emplear equivale a un 3% en masa respecto de la fibra.

$$Masa\ colorante\ ácido(g) = masa\ fibra\ (g) \frac{3\ g\ colorante\ ácido}{100\ g\ fibra}$$

Para generar el medio de reacción ácido requerido por esta clase de colorantes, se ha de añadir ácido acético en una cantidad que corresponda al 0.5% respecto de la fibra. Debido a la pequeña cantidad de masa que se requiere de ácido acético (HA) para los ensayos, siempre se ha trabajado con disoluciones muy diluidas (1g/39.2 mL).

$$Volumen\ HA\ para\ disolución\ (mL) = 1\ g\ HA \frac{100\ g\ reactivo}{96\ g\ HA} \frac{0.94L}{10^3\ g\ reactivo} \frac{10^3 mL}{1L}$$

$$Volumen\ ácido\ acético\ (ml) = masa\ fibra\ (g) \frac{0.5\ g\ HA}{100\ g\ fibra} \frac{39.2\ mL\ disolución\ HA}{1\ g\ HA}$$

Para todos los baños de colorante, cuando se finaliza el proceso de tintura, se recoge muestra y se determina su concentración tras el proceso. Sabiendo la concentración inicial y la final, se determina el agotamiento (%) del colorante empleando la fórmula:

$$Agotamiento(\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100$$

Dónde,

C_o = concentración inicial de colorante (mg/L)

C_f = concentración final de colorante (mg/L)

2.3.8. ESTUDIO CURVAS CIELab

El espacio de color CIELab se crea como mecanismo para poder expresar de forma numérica el color que un objeto posee.

El espacio fue modelado en base a una teoría de color oponente. En otras palabras, dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y azul al mismo tiempo. A raíz de este fundamento, se establecen tres parámetros:

L^* = luminosidad

$L = 100$ indica blanco

$L = 0$ indica negro

Parámetros cromáticos

a^* = coordenadas rojo/verde

+ a indica rojo

− a indica verde

b^* = coordenadas amarillo/azul

+ b indica amarillo

− b indica azul

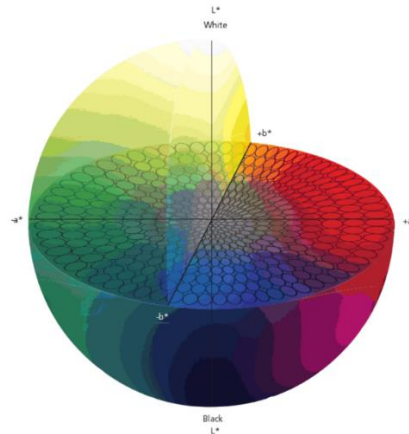


Imagen 36. Representación en Espacio de color CIELab. Extraída de [(«Conceptos sobre Espacio de color, CIE 1931 XYZ y CIELAB» [fecha indeterminada])]

Una vez se tienen los colores de varias muestras expresados de forma numérica en el espacio de color, se establece una muestra estándar. El resto de muestras se comparan con dicho estándar y en función el valor que adopte el parámetro (diferencia de color), se concluye de forma objetiva que dos muestras tienen un color igual o imperceptible de diferencia al ojo humano.

La diferencia de color se define como el módulo de la distancia que separa dos colores. Tal distancia depende de la variación en luminosidad y de la variación en las coordenadas cromáticas. A través del teorema de Pitágoras, se puede deducir que la diferencia de color corresponde a:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

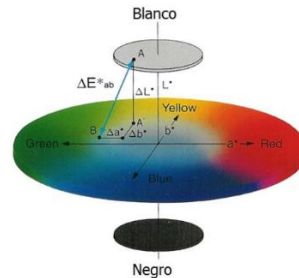


Imagen 37. Visualización de la interpretación geométrica de la expresión de la diferencia de color en el Espacio de color CIELab. Extraída de [(Talens 2017)]

2.3.9. ESTUDIO CURVAS K/S

La información asociada a las curvas K/S se ha extraído de [(Vicente 2016)]

Con el espectrofotómetro se pretenden medir los valores K/S de las muestras en la región espectral del visible (400 nm a 700 nm) obteniendo curvas K/S.

Los valores K/S se pueden obtener a través de la reflectancia que una muestra opaca tiene. La obtención de los valores se logra en base a la aproximación de Kubelka-Munk tal que:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Por otro lado, la ley de mezcla de Kubelka-Munk permite valorar la concentración de colorante que hay sobre una muestra teñida que originalmente era blanca empleando los valores K/S. Se asume la presencia de grandes cantidades de pigmento blanco denotado con una w de 'white':

$$(K/S)_{muestra} = (K/S)_{colorante} * c_{colorante} + (K/S)_w * c_w$$

En el presente estudio, se ha hecho una determinación cualitativa de la concentración de colorante en las muestras. En cada ensayo, se han graficado las curvas K/S de todas las muestras y se han comparado los valores K/S en la longitud de onda de mayor emisión de color. Para determinar la efectividad o no del silano, se han comparado los valores K/S de todas las muestras tratadas con silano frente al valor K/S de la muestra con más colorante retenido. Además, se han comparado los valores entre las muestras silanizadas con la intención de deducir la concentración de silano óptima para el proceso de tintura.

2.3.10. DIAGRAMA DE GANTT

	Febrero				Marzo				Abril				Mayo				Junio	
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 1	Semana 4
Búsqueda bibliográfica																		
Diseño experimentos																		
Ensayo colorantes reactivos			Ensayo 1	Ensayo 2 Ensayo 3	Ensayo 4			Ensayo 7	Ensayo 8	Ensayo 9								
Ensayo colorantes ácidos						Ensayo 5						Ensayo 10				Ensayo 11		
Ensayo colorantes directos							Ensayo 6											
Redacción memoria final																		

3. RESUMEN DE RESULTADOS

3.1. ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN FIBRA-COLORANTE

3.1.1. RESULTADOS CON COLORANTES REACTIVOS

Las hipótesis que respaldan la efectividad de los colorantes reactivos han sido:

1. Una vez, el silano se enlaza covalentemente con el algodón, se produce una reducción del potencial z de la fibra al neutralizar las cargas negativas de los grupos hidroxilos de la celulosa con los que el silano se ha enlazado.
2. Si las condiciones de pH del medio lo permiten, el grupo amino del agente de acoplamiento se encontrará parcialmente protonado y se reducirá aún más el potencial z .
3. La posible reacción del grupo NH_2 con el colorante a través de una sustitución nucleofílica en el anillo monoclorotiazínico del colorante.

Hay una hipótesis a tener en cuenta que indica la posible mala actuación que este tipo de colorantes pueda tener sobre el algodón cationizado:

1. La molécula 3-aminopropiltietoxisilano una vez totalmente hidrolizada puede establecer hasta tres enlaces covalentes con la celulosa. Es decir, por cada grupo NH_2 que sirva como posible centro activo para el colorante, se han podido eliminar hasta tres centros activos ($-OH$).

Las vías de investigación seguidas con los colorantes reactivos han consistido en determinar:

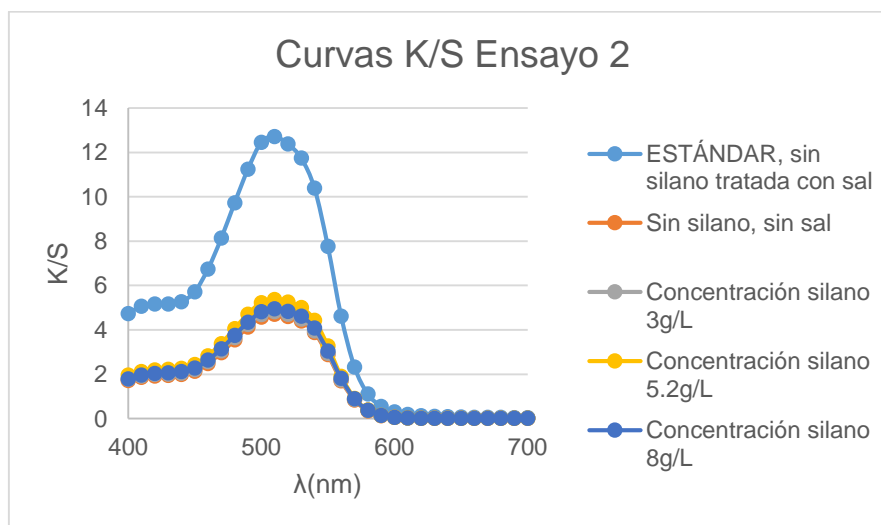
1. El efecto que provoca el injerto de silano sobre la tintura cuando se elimina la sal del proceso
2. Si la concentración de silano injertada sobre la fibra tiene efecto sobre el grado de tintura
3. Si el silano pueda servir o no como co-agente de la sal en los procesos de tintura con lo cual se lograría reducir un porcentaje significativo de sal en las tinturas

3.1.1.1. EFECTO DEL SILANO SOBRE LA TINTURA EN PROCESOS SIN SAL

	L*	a*	b*	DE*ab	Pasa/No pasa
7, ESTÁNDAR, sin silano tratada con sal	49.58	53.71	31.23		
3, Sin silano, sin sal	61.44	52.75	26.84	12.68	NO PASA
1, Concentración silano 3g/L	61.20	53.03	27.26	12.30	NO PASA
2, Concentración silano 5.2g/L	60.51	53.89	28.67	11.22	NO PASA
8, Concentración silano 8g/L	61.03	53.46	27.69	11.99	NO PASA

Tabla 6. Resultados CIELab para muestras tratadas con silano en sustitución de la sal

De los resultados CIELab de las muestras, se extrae el hecho que bajas concentraciones de silano mejoran ligeramente el proceso de tintura respecto de una muestra que no recibe ningún tratamiento. Se observa que la mejor concentración del producto es la intermedia (5.2 g/L). Aún y así, el trabajar con bajas concentraciones de silano no permite sustituir la sal



Gráfica 7. Curvas K/S para evaluar el efecto del silano sobre la tintura en procesos sin sal

Los resultados indican que independientemente de la concentración de silano sobre la fibra, todas las muestras quedan igual de mal teñidas que la muestra sin tratamiento superficial que no se baña con sal. Sería necesario el tener un estudio del agotamiento del colorante para poder extraer más conclusiones.



Imagen 38. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes reactivos

3.1.1.2. EFECTO SOBRE EL GRADO DE TINTURA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SILANO INJERTADA

Muestra	Descripción	Absorbancia (Abs)	[Colorante] (mg/L)	[Colorante] baño (mg/L)
1	Silanizada 5,2g/L, T=110°C	0.317	63.83	531.88
2	Silanizada 80g/L, T=110°C	0.333	67.01	558.39
4	Silanizada 80g/L, T=60°C	0.323	65.02	541.82
8	Silanizada 5,2g/L, T=60°C	0.327	65.81	548.45
7	Sin silano, sin sal	0.324	65.22	543.48
6	Sin silano, sal 100%	0.199	40.36	336.37

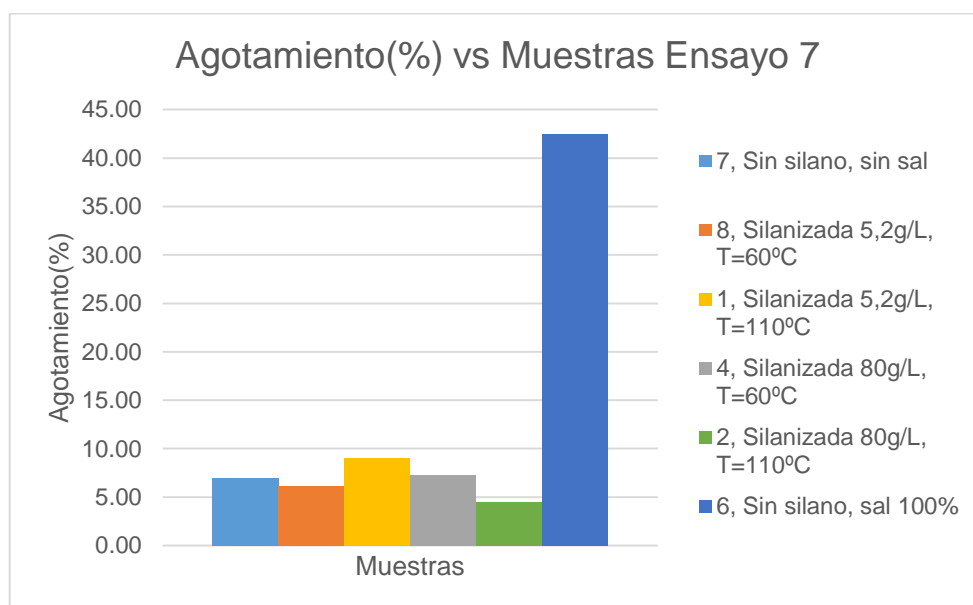
Tabla 7. Absorbancias baños de colorante reactivo después de las tinturas de muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

[Colorante] baño inicial (mg/L)	584.44
---------------------------------	--------

Tabla 8. Concentración inicial de colorante reactivo para baños de muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

Muestra	Descripción	Agotamiento(%)
1	Silanizada 5,2g/L, T=110°C	8.99
2	Silanizada 80g/L, T=110°C	4.46
4	Silanizada 80g/L, T=60°C	7.29
8	Silanizada 5,2g/L, T=60°C	6.16
7	Sin silano, sin sal	7.01
6	Sin silano, sal 100%	42.45

Tabla 9. Agotamiento (%) de colorante reactivo producido por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano



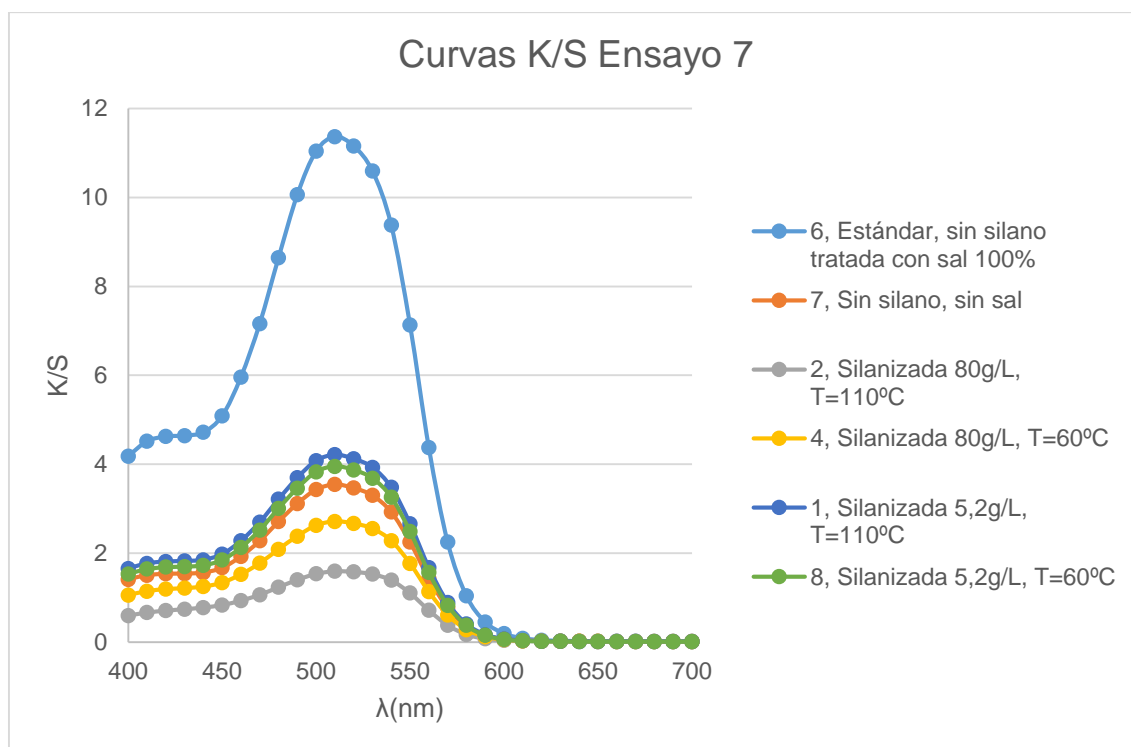
Gráfica 8. Agotamiento (%) del colorante reactivo por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

De las muestras tratadas, la que presenta un ligero incremento en la capacidad para agotar el colorante es la que fue tratada con 5.2 g/L de silano y fue sometida a 110°C durante el secado. Aún y así, el silano no logra que el algodón tenga un elevado agotamiento del colorante.

Muestra	L*	a*	b*	DE*ab	Pasa/No pasa
6, Estándar, sin silano tratada con sal 100%	52.54	58.54	33.55		
7, Sin silano, sin sal	62.68	49.41	22.54	17.53	NO PASA
2, Silanizada 80g/L, T=110°C	69.27	39.94	15.33	30.95	NO PASA
4, Silanizada 80g/L, T=60°C	64.84	46.37	20.06	21.95	NO PASA
1, Silanizada 5,2g/L, T=110°C	61.35	51.38	24.60	14.46	NO PASA
8, Silanizada 5,2g/L, T=60°C	62.02	50.90	23.98	15.49	NO PASA

Tabla 10. Resultados CIELab para muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

De los resultados CIELab, se concluye que ninguna muestra logra asemejarse en color al estándar. Por un lado, las muestras silanizadas con concentraciones de 80 g/L no son aptas para retener colorante y retienen menos colorante que la muestra sin silano y sin sal. Por otro lado, las tratadas con 5.2 g/L adquieren un color ligeramente más semejante al estándar (con sal) que la muestra sin sal ni silano pero no hay un incremento del color significativo. Además, cuando el silano no se enlaza covalentemente ($T = 60^{\circ}\text{C}$), el color obtenido es más claro debido a una ligera pérdida de colorante.



Gráfica 9. Curvas K/S del colorante reactivo por muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

De posteriores ensayos con colorantes ácidos, se sabe que el silano sí se encuentra bien injertado cuando la fibra se trata en baños con concentraciones de 5.2 g/L del producto. Sí que se observa un ligero incremento de concentración de colorante en las muestras expuestas a 5.2 g/L. El hecho de que el silano este enlazado covalentemente aún conlleva otro ligero aumento de la ganancia de colorante sobre la fibra respecto a la muestra con silano enlazado por puentes de hidrógeno. Es probable que el colorante este fijado al grupo amino del silano y una parte tanto del colorante como el silano se solubilicen en el agua de lavado.

Las muestras silanizadas con concentraciones de 80 g/L agotan una cantidad de colorante semejante al resto de muestras, pero pierden mucho durante el proceso de lavado. Esto da a pensar que parte del colorante se haya podido enlazar con los grupos amino pero que el silano sólo este absorbido físicamente en el algodón y que una fracción de tanto el silano como del colorante se solubilicen en el agua de lavado y se pierdan.



Imagen 39. Tintura con colorante reactivo en muestras tratadas con alta y baja concentración de silano

3.1.1.3. SILANO COMO CO-AGENTE DE LA SAL EN PROCESOS DE TINTURA CON COLORANTES REACTIVOS

En estos ensayos, se evalúa el efecto que tiene el agente de acoplamiento en la tintura cuando actúa como co-agente de la sal. Se elaboran muestras tratadas con la misma cantidad de silano. Las muestras se bañan en disoluciones de colorante con diferentes concentraciones de sal relativas a la cantidad recomendada por el fabricante del colorante (sal 100%)

En el experimento, se calcula el agotamiento que tienen las muestras tratadas sólo con sal frente a las muestras con silano y con sal. Además, se hace una comparativa cualitativa del colorante fijado en las fibras.

Muestra	Descripción	Absorbancia (Abs)	[Colorante] (mg/L)	[Colorante] baño (mg/L)
30	Silanizada 5,2g/L, sal 25%	0.280	56.47	470.58
31	Silanizada 5,2g/L, sal 50%	0.249	50.31	419.21
32	Sin silano, sin sal	0.309	62.23	518.62
33	Silanizada 5,2g/L, sal 75%	0.223	45.14	376.14
34	Sin silano, sal 100%	0.195	39.57	329.74
26	Sin silano, sal 25%	0.288	58.05	483.75
28	Sin silano, sal 75%	0.254	51.30	427.5

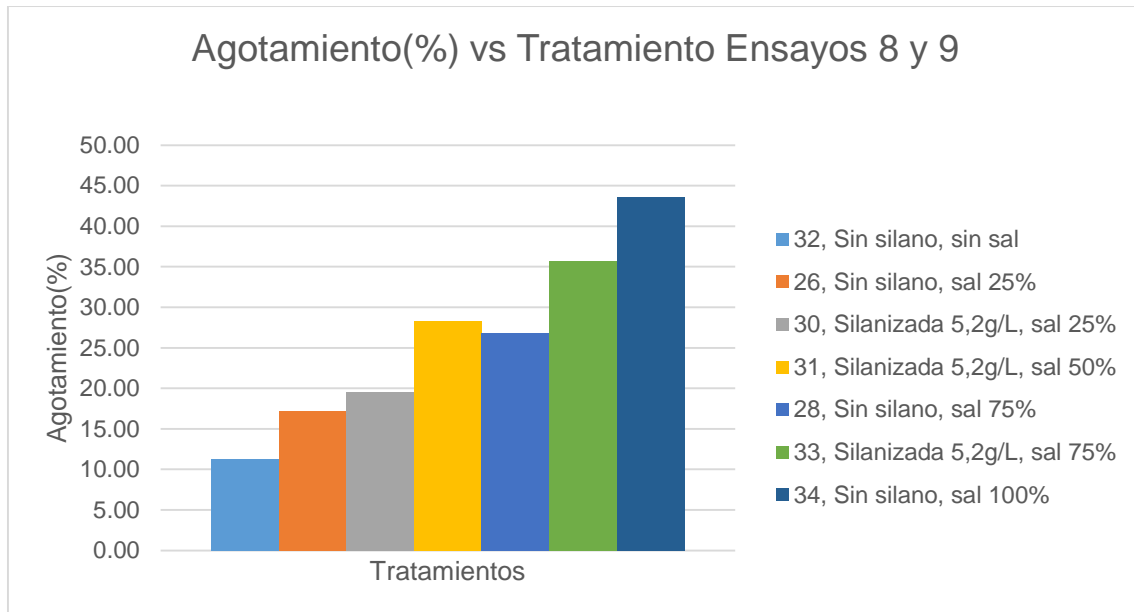
Tabla 11. Absorbancias baños de colorante reactivo después de las tinturas de muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables

[Colorante] baño inicial (mg/L)	584.44
[Colorante] baño inicial (mg/L)	583.88

Tabla 12. Concentraciones iniciales de colorante reactivo para baños de muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables

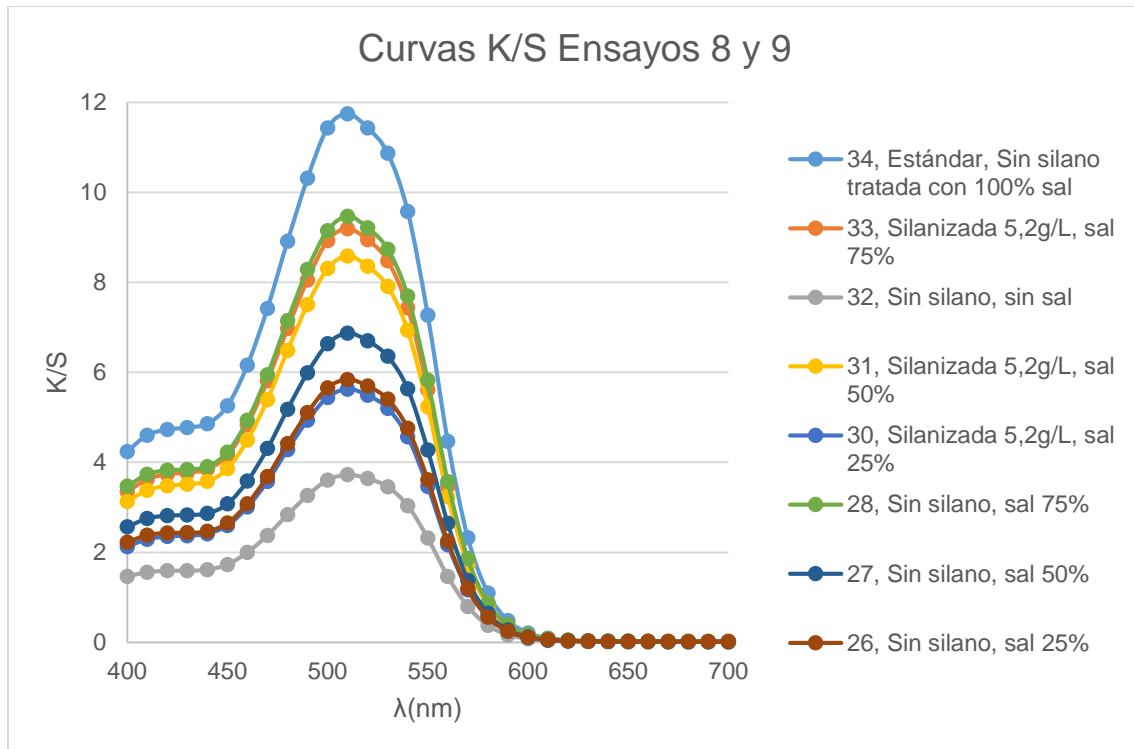
Muestra	Descripción	Agotamiento(%)
30	Silanizada 5,2g/L, sal 25%	19.48
31	Silanizada 5,2g/L, sal 50%	28.27
32	Sin silano, sin sal	11.26
33	Silanizada 5,2g/L, sal 75%	35.64
34	Sin silano, sal 100%	43.58
26	Sin silano, sal 25%	17.15
28	Sin silano, sal 75%	26.78

Tabla 13. Agotamiento (%) de colorante reactivo producido por muestras tratadas con cantidades de silano y de sal variables



Gráfica 10. Agotamiento (%) del colorante reactivo en función de la concentración de silano injertado y de la sal empleada

El silano cuando actúa como co-agente de la sal en los procesos de tintura con colorantes reactivos sí que incrementa la capacidad de la fibra para absorber colorante. A mayores cantidades de sal empleadas, el efecto que ejerce el silano sobre el agotamiento de colorante aumenta notablemente. Aún y así, el silano por si sólo no es capaz de igualar el efecto que tiene la sal en sus cantidades recomendadas para la tintura (100% sal). Se concluye que el silano sólo ayuda en el proceso tintorero como co-agente de la sal. Por lo tanto, no se pueden obtener rendimientos tintoreros notables si la sal se elimina del proceso.



Gráfica 11. Curvas K/S del colorante reactivo en función de la concentración de silano injertado y de la sal utilizada

Tras el proceso de lavado con Hostapal y con agua destilada, todas las muestras silanizadas pierden el colorante que habían retenido de más frente a sus homónimas no tratadas. Cabe destacar los resultados de la muestra 31. La concentración de sal empleada y la cantidad de silano injertado logran la retención del colorante extra absorbido gracias a la modificación superficial.



Imagen 40. Muestras de silano como co-agente de la sal en procesos de tintura con colorantes reactivos

3.1.2. RESULTADOS CON COLORANTES DIRECTOS

El ensayo con colorantes directos tenía como objetivo el determinar si la modificación superficial de las fibras con silano permite efectivamente reducir el potencial z del tejido.

Las hipótesis consideradas en relación a los efectos que la modificación superficial pudiera provocar sobre el algodón fueron:

1. La fijación de la molécula sobre la fibra a través de reacciones de condensación con los grupos hidroxilo podría provocar una neutralización de la electronegatividad provocada por estos grupos hidroxilo. Esto conllevaría a una reducción del potencial z del algodón.
2. El pH de trabajo de los colorantes directos es neutro. El pKa del silano estudiado es de 10.37. En consecuencia, cabría esperar que los grupos amino del silano injertado estuvieran ligeramente protonados. Si la hipótesis es válida podría suceder que:
 - a. Como el colorante directo tiene grupos sulfónicos en su estructura, se podrían establecer enlaces iónicos entre los grupos amino cationizados y los grupos sulfónicos.
 - b. Las cargas positivas asociadas a los grupos NH_3^+ disminuirían la electronegatividad de la fibra.

Muestra	Descripción	Absorbancia (Abs)	[Colorante] (mg/L)	[Colorante] baño (mg/L)
1	Sin silano, con sal	0.168	46.025	46.025
2	Sin silano, sin sal	0.475	132.193	330.483
3	Silanizada 3 g/L	0.183	50.235	50.235
4	Silanizada 5,2 g/L	0.195	53.603	53.603
6	Silanizada 8 g/L	0.172	47.147	47.147

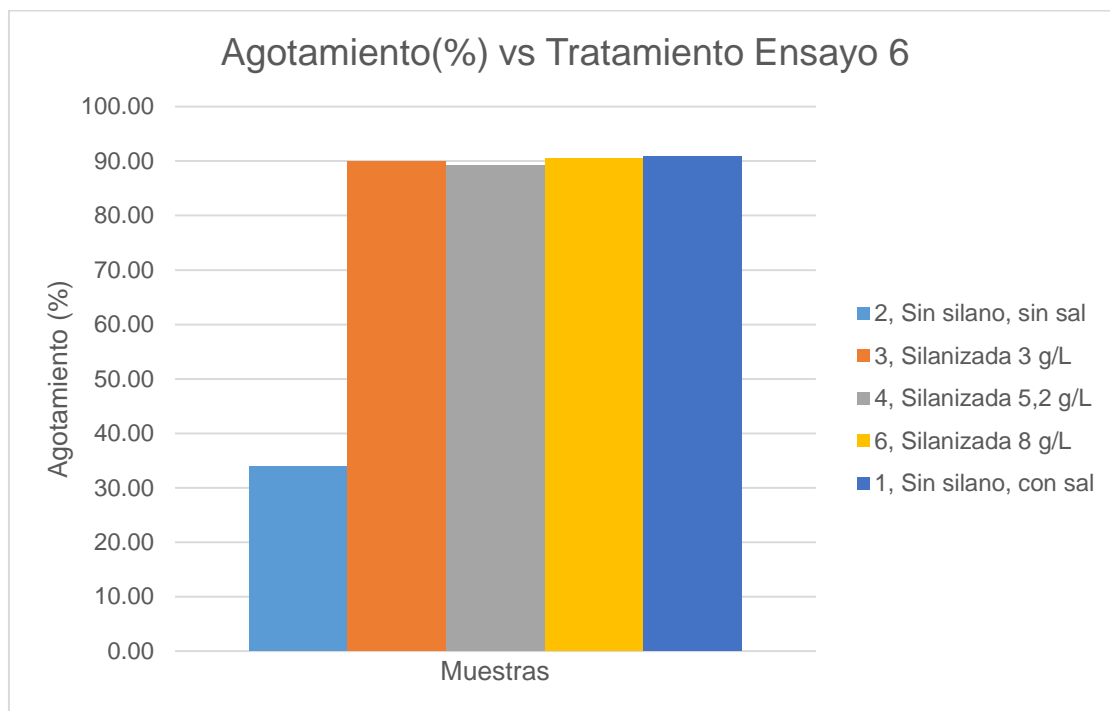
Tabla 14. Absorbancias baños de colorante directo después de las tinturas de las muestras modificadas superficialmente

[Colorante] baño inicial (mg/L)	500.00
---------------------------------	--------

Tabla 15. Concentración inicial de colorante directo para baños de muestras a teñir

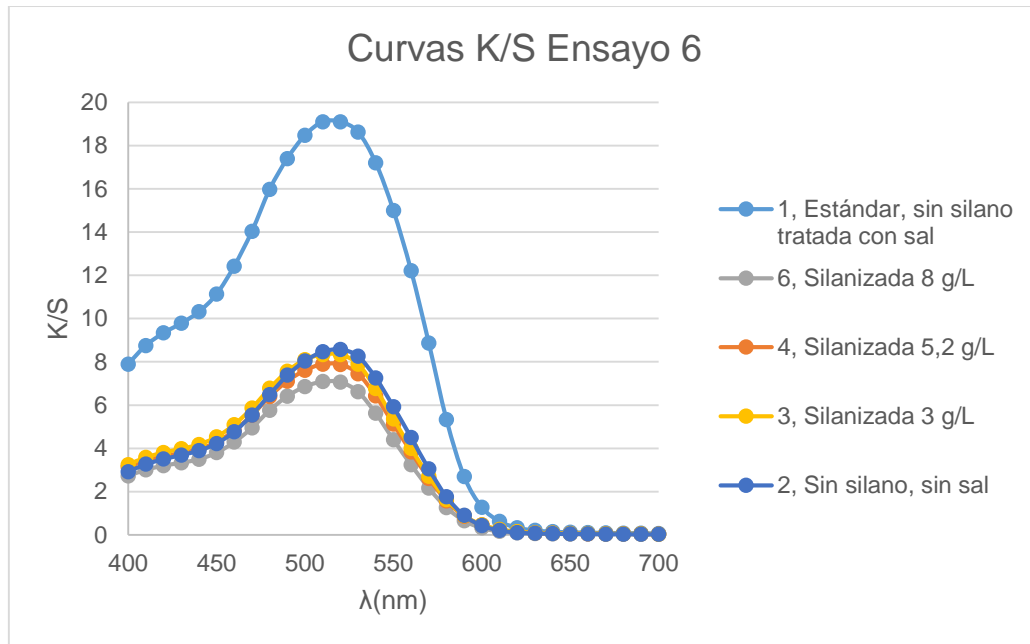
Muestra	Descripción	Agotamiento(%)
1	Sin silano, con sal	90.80
2	Sin silano, sin sal	33.90
3	Silanizada 3 g/L	89.95
4	Silanizada 5,2 g/L	89.28
6	Silanizada 8 g/L	90.57

Tabla 16. Agotamiento (%) de colorante directo producido por las muestras modificadas superficialmente



Gráfica 12. Agotamiento (%) del colorante directo en función de la concentración de silano injertado

Todas las muestras silanizadas absorben aproximadamente un 60% más de colorante frente a la muestra sin silano injertado. Es decir, agotan la misma cantidad de colorante que la muestra teñida con sales. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que la fibra tratada vea disminuido su potencial z.



Gráfica 13. Curvas K/S del colorante directo en función de la concentración de silano injertado

Después de ser lavadas con agua y con Hostapal, todas las muestras con modificación superficial pierden una elevada cantidad del colorante que habían absorbido y presentan la misma cantidad en superficie que la muestra sin tratamientos.

Los resultados no apoyan la hipótesis de que el colorante establezca enlaces de carácter iónico con los grupos amino del silano. Es posible que el pH de trabajo no sea suficiente ácido como para que los grupos amino estén protonados en gran cantidad. En consecuencia, el colorante sólo se encuentra absorbido de forma física en la fibra mediante enlaces de tipo secundario. Podría pensarse que el colorante pudiera estar enlazado al silano y que este último se desprenda en los lavados. Aún y así, posteriores ensayos con los colorantes ácidos demuestran la correcta fijación del 3-aminopropiltietoxisilano a través de enlace covalente.



Imagen 41. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes directos

3.1.3. RESULTADOS CON COLORANTES ÁCIDOS

El inicio del estudio con los colorantes ácidos surge de la hipótesis de que la presencia de los grupos amino sobre la fibra de algodón modificada en combinación con la elevada acidez del medio de reacción con esta clase de colorantes permiten el enlace iónico entre los grupos sulfónicos del colorante y los grupos amino protonados.

Las líneas de investigación seguidas se han centrado en:

1. La búsqueda de una concentración óptima de silano con la que obtener una fibra modificada que sea capaz de teñirse de forma eficiente
2. Lograr la uniformidad de la tintura sobre la muestra
3. Evaluar qué método de tratamiento con el silano es más eficiente: Fulardado con Pad-Steam o Agotamiento con Linitest

3.1.3.1. TINTURA NO UNIFORME SOBRE LAS MUESTRAS



Imagen 42. Comparativa visual tintura por agotamiento, no uniforme, con colorantes ácidos

Las muestras presentan patrones irregulares de tintura lo cual es indicativo de que, durante el secado, se haya producido un suceso conocido como migración de sustancias químicas por difusión. A medida que las regiones con más facilidad para el secado, como pueden ser los bordes, se secan, el silano difunde hacia ellas desde las regiones más húmedas.

Se plantea la hipótesis de que en el proceso de secado de la muestra durante el cual a la vez se forma el enlace covalente entre silano-fibra se produce la migración del silano. La molécula se encuentra hidrolizada y enlazada mediante enlaces físicos con los hidroxilos de la fibra. Por lo tanto, puede ir migrando durante el secado si la muestra se seca de forma irregular. A medida que el secado avanza y la migración se produce, el silano se enlaza covalentemente.

Una vez se tiñe la muestra con colorantes ácidos, éstos establecen enlaces iónicos con el silano creando regiones irregulares de tinte debido a que el silano ha difundido a lo largo de la muestra y se han creado regiones de mayor y de menor concentración

Es necesario encontrar un método de secado que solvente el problema de la migración del silano. Se propone emplear un secado con Rame que someta a la muestra a aire caliente distribuido de forma uniforme sobre su superficie.

3.1.3.2. FULARDADO CON PAD-STEAM

Muestra	Descripción	Absorbancia (Abs)	[Colorante] (mg/L)	[Colorante] baño (mg/L)
21	Sin silano, sin sal	0.381	61.27	382.96
22	Silanizada 100g/L, tt a 110°C	0.452	72.82	72.82
23	Silanizada 120g/L, tt a 110°C	0.484	78.03	78.03
24	Silanizada 140g/L, tt a 110°C	0.288	46.14	46.14
25	Silanizada 80g/L, tt a 110°C	0.514	82.91	82.91

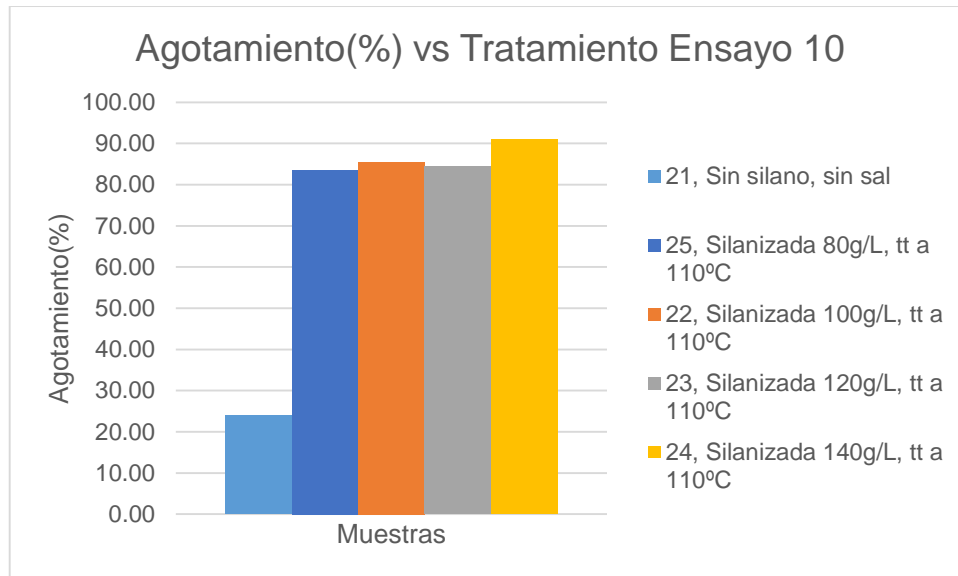
Tabla 17. Absorbancias baños de colorante ácido después de las tinturas de las muestras silanizadas por fulardado

[Colorante] baño inicial (mg/L)	503.46
---------------------------------	--------

Tabla 18. Concentración inicial de colorante ácido para baños de muestras muestras silanizadas por fulardado

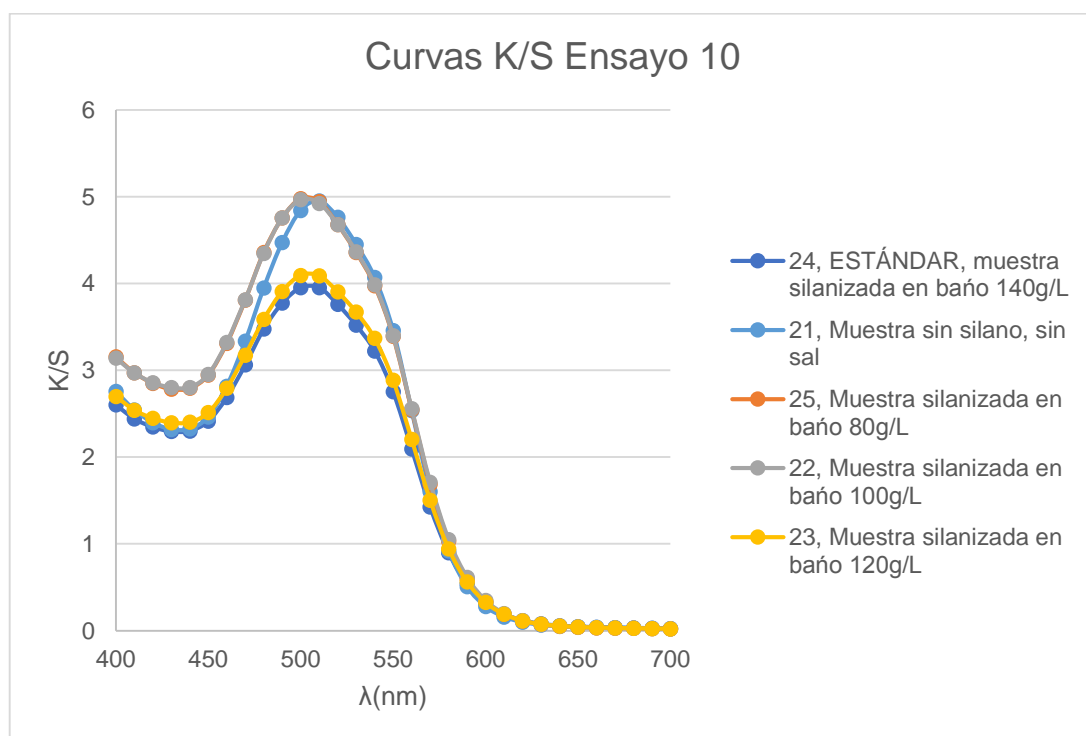
Muestra	Descripción	Agotamiento(%)
21	Sin silano, sin sal	23.93
22	Silanizada 100g/L, tt a 110°C	85.54
23	Silanizada 120g/L, tt a 110°C	84.50
24	Silanizada 140g/L, tt a 110°C	90.84
25	Silanizada 80g/L, tt a 110°C	83.53

Tabla 19. Agotamiento (%) de colorante ácido producido por las muestras silanizadas por fulardado



Gráfica 14. Agotamiento (%) del colorante ácido en función de la concentración de silano empleado en el fulardado

Todas las muestras tratadas mediante fulardado agotan el colorante del baño de forma efectiva frente a la muestra sin tratamiento. Incrementar la concentración de silano sobre la fibra no resulta ser un factor crítico que incremente significativamente el agotamiento del colorante. Habría que estudiar el valor umbral mínimo por debajo del cual la fibra no es capaz de absorber colorante.



Gráfica 15. Curvas K/S del colorante ácido en función de la concentración de silano empleado en el fulardado

Una vez se lavan las muestras bajo el agua, todo el colorante que se había absorbido de más gracias al silano se pierde. A mayor concentración de silano empleado, mayor es la pérdida de colorante. Como el principal enlace entre el colorante y la fibra es el iónico con el silano, se deduce el colorante se desprende de las muestras unido al silano. Por lo tanto, se concluye que las moléculas de silano sólo se absorben de forma física.

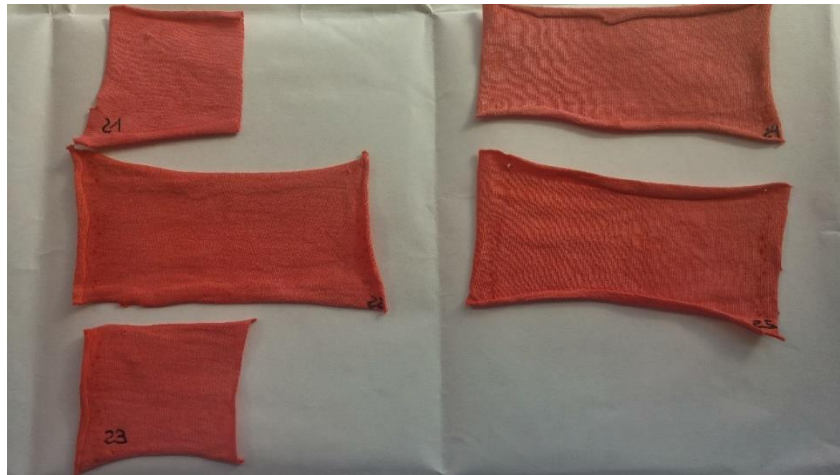


Imagen 43. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes ácidos de muestras silanizadas por fulardado con Pad-Steam

3.1.3.3. COMPARACIÓN FULARDADO FRENTE AGOTAMIENTO COMO MÉTODO PARA LA SILANIZACIÓN DE LA FIBRA

En la realización de este ensayo, se siguieron diferentes metodologías de trabajo con el objetivo final de lograr encontrar un método eficiente de tintura mediante colorantes ácidos. Dada la complejidad del ensayo, es necesario adjuntar un esquema de las diferentes metodologías seguidas para silanizar cada muestra.

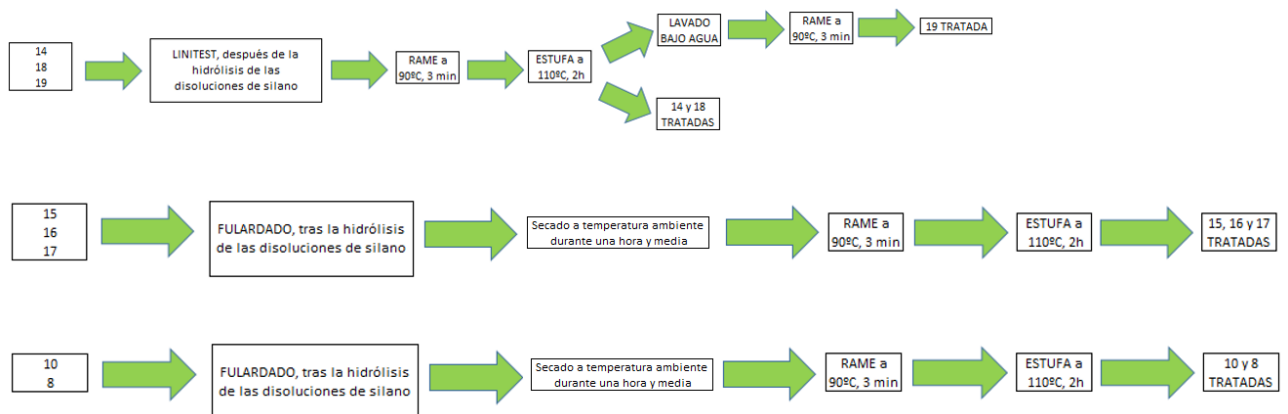


Imagen 44. Metodología seguida para realizar la comparativa entre el fulardado y el agotamiento como métodos para la silanización de la fibra

Muestra	Descripción	Absorbancia (Abs)	[Colorante baño] (mg/L)
14	Silanizada 100 g/L en Linitest	0.440	70.87
15	Fulardada en baño de silano de 100 g/L	0.344	55.25
16	Fulardada en baño de silano de 120 g/L	0.403	64.85
17	Fulardada en baño de silano de 140 g/L	0.414	66.64
8	Fulardada en baño de silano de 140 g/L, sin espera hidrólisis	0.442	82.91
10	Fulardada en baño de silano de 100 g/L, sin espera hidrólisis	0.438	70.54
18	Silanizada 5.2 g/L en Linitest	0.395	63.55
19	Silanizada 5.2 g/L en Linitest + Lavado previo tintura	0.292	46.79

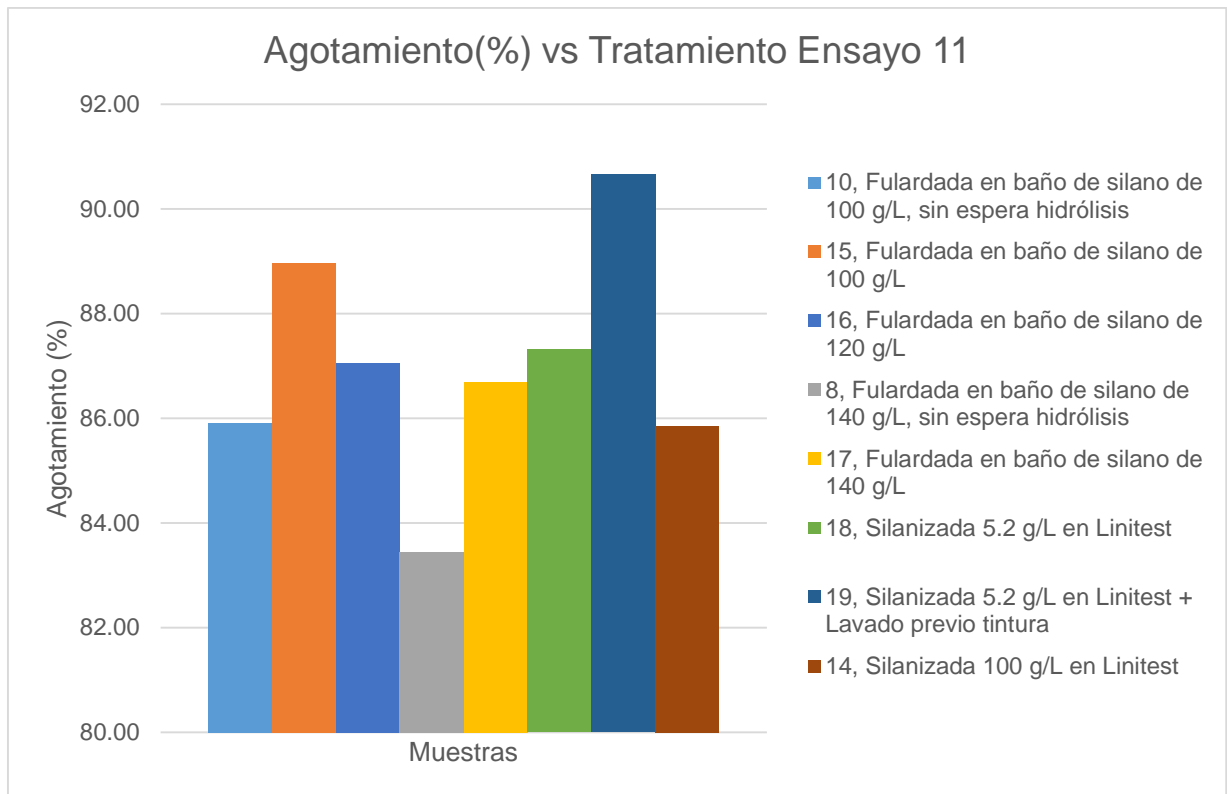
Tabla 20. Absorbancias baños de colorante ácido después de las tinturas de las muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento

[Colorante] baño inicial (mg/L)	500.83
---------------------------------	--------

Tabla 21. Concentración inicial de colorante ácido para baños de muestras muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento

Muestra	Descripción	Agotamiento(%)
14	Silanizada 100 g/L en Linitest	85.85
15	Fulardada en baño de silano de 100 g/L	88.97
16	Fulardada en baño de silano de 120 g/L	87.05
17	Fulardada en baño de silano de 140 g/L	86.69
8	Fulardada en baño de silano de 140 g/L, sin espera hidrólisis	83.45
10	Fulardada en baño de silano de 100 g/L, sin espera hidrólisis	85.92
18	Silanizada 5.2 g/L en Linitest	87.31
19	Silanizada 5.2 g/L en Linitest + Lavado previo tintura	90.66

Tabla 22. Agotamiento (%) de colorante ácido producido por las muestras silanizadas por fulardado o por agotamiento

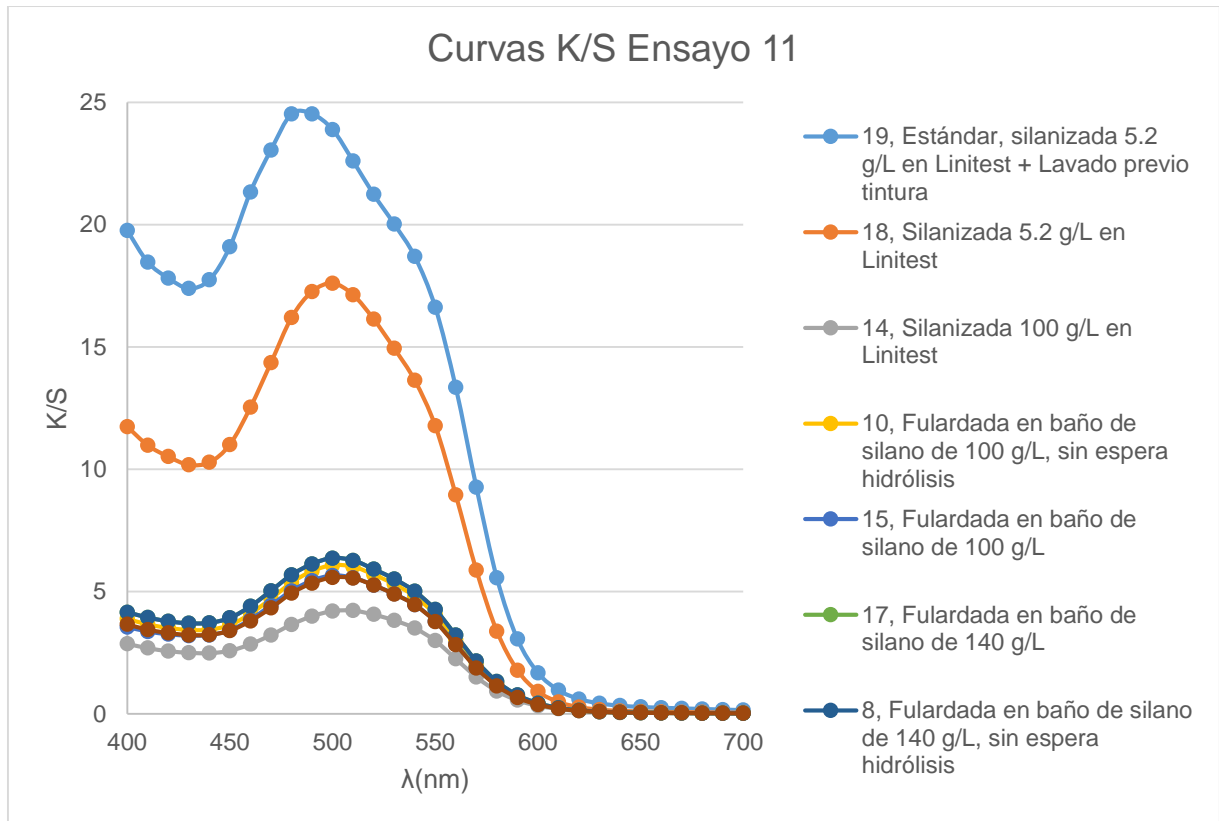


Gráfica 16. Agotamiento (%) del colorante ácido en función de la metodología seguida para la silanización de la muestra

Los agotamientos producidos por todas las muestras son muy similares lo cual indica la presencia de la molécula 3-aminopropiltietoxisilano sobre la superficie de éstas. Es necesario destacar dos hechos:

1. Las muestras 8 y 10 fueron fulardadas con la disolución de silano cuando la molécula aún no había realizado la reacción de hidrólisis de una hora. La ligera reducción en el agotamiento del colorante respecto a las muestras tratadas con la misma concentración de silano pero tratadas tras la hora de hidrólisis (muestras 15 y 17) podría deberse a una menor absorción física en las muestras 8 y 10 debido a que el silano no está en forma hidrolizada.
2. La muestra 19 absorbe más colorante que la muestra 18. Ambas fueron tratadas con la misma concentración de silano en baño, pero la muestra 19 fue lavada tras el proceso de fijación del silano sobre la fibra.

En el ensayo 5 realizado con colorantes ácidos, las muestras con menor concentración de silano sobre la superficie presentaban mayor absorción de colorante. Es posible que el lavado que se le realizó a la muestra 19 provocara la pérdida de parte del silano absorbido sobre ella haciendo que la concentración de la muestra antes de ser teñida fuera inferior. Al tener una concentración inferior a la muestra 18, la fibra se podría haber teñido mejor.



Gráfica 17. Curvas K/S del colorante ácido en función de la metodología seguida para la silanización de la muestra

Todas las muestras fulardadas pierden el colorante durante el lavado. Por lo tanto, es posible que el silano sólo se encuentre absorbido físicamente y que se vaya solubilizado con el agua de lavado llevándose el colorante con él. Tal explicación es aplicable también a la muestra con alta concentración de silano tratada en el Linitest.

Las dos muestras modificadas con baja concentración de silano en baño sí que retienen el color. En consecuencia, se puede afirmar que el silano queda bien injertado.



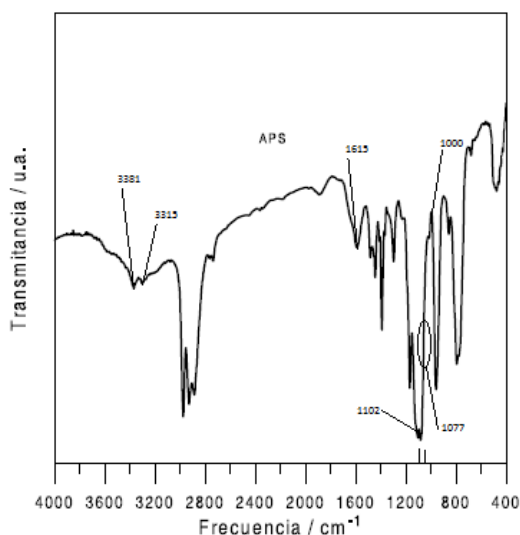
Imagen 45. Comparativa visual tintura por agotamiento con colorantes ácidos de muestras silanizadas por fulardado o agotamiento

3.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE ATR-FTIR

3.2.1. ATR-FTIR 3-AMINOPROPILTETROXISILANO

En el Espectro IR de la molécula 3-aminopropiltetroxisilano extraído de (), destacan las bandas de absorción de 3381 cm^{-1} y 3315 cm^{-1} correspondientes a la tensión del enlace N-H del grupo amino. A los 1615 cm^{-1} hay una banda débil debida a la flexión del mismo enlace.

En la región espectral que va de los 1200 cm^{-1} a los 1000 cm^{-1} destacan las tensiones producidas por los enlaces Si-O-C, Si-O, C-O, C-N y C-Si. Las tensiones del enlace Si-O-C y C-O se encuentran respectivamente en las bandas de absorción en 1102 cm^{-1} y 1077 cm^{-1} . Estas bandas se solapan con la producida por la tensión del enlace C-N que se encuentra entorno a los 1000 cm^{-1} .



Gráfica 18. FTIR de la molécula 3-Aminopropiltetroxisilano. Extraída de [(Feti et al. 1999)]

La molécula supuestamente enlazada mediante enlace covalente con la fibra presenta el enlace N-H del grupo amino y los enlaces Si-O, Si-O-C, C-O correspondientes al enlace covalente.

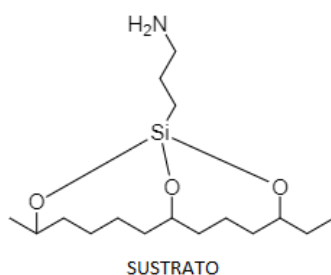
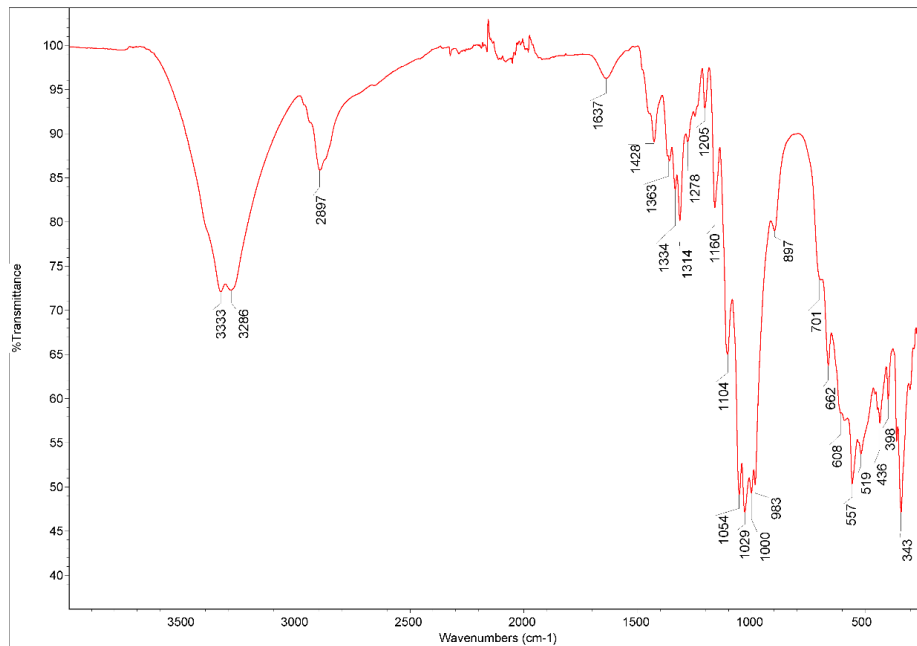


Imagen 46. Estructura de la molécula 3-Aminopropiltetroxisilano enlazada con el sustrato celulosa. Elaborada con programa Chemdraw.

3.2.2. ATR-FTIR ALGODÓN

El espectro IR del algodón tiene una serie de picos de absorción correspondientes a los grupos hidroxilo entorno al valor 3300 cm^{-1} a los grupos hidroxilos. El pico de absorción a los 2897 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace C-H y el pico en 1482 cm^{-1} corresponde al grupo CH_2 . En 1622 cm^{-1} , hay absorción debido al agua presente en la muestra. La mayor absorción se produce en la región de los 1100 a 1000 cm^{-1} debido a la flexión de los grupos CO y OH.



Gráfica 19. FTIR de una muestra de algodón. Extraída de [(«Cotton – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials» [fecha indeterminada])]

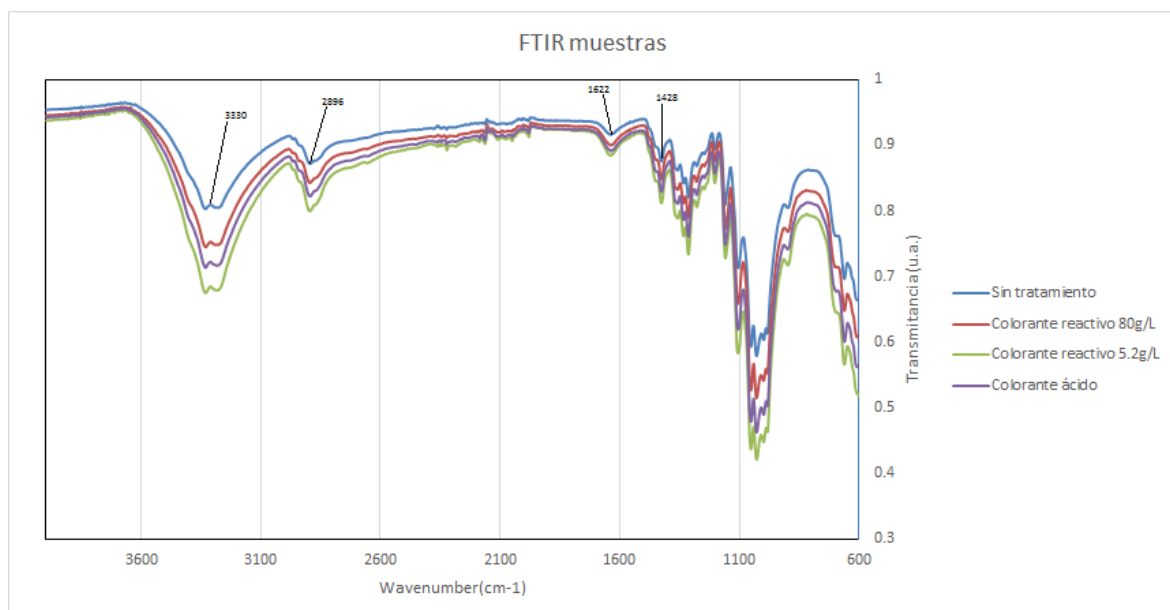
3.2.3. ATR-FTIRs DE LAS MUESTRAS

Se han hecho FTIRs de cuatro muestras de tejido para verificar la presencia de silano injertado en las muestras tratadas. Los espectros se obtuvieron entre 600 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} haciendo las medidas con 32 scans empleando el modelo del equipo Bruker Tensor 27.

Los FTIRs realizados corresponden a las siguientes muestras:

- Muestra 13. Sin silanizar y sin colorante
- Muestra 23. Silanizada mediante Foulard en baño de 120 g/L de silano y teñida con colorante ácido
- Muestra 2. Silanizada en baño de 5.2 g/L de silano (agotamiento) y teñida con colorante reactivo
- Muestra 2⁺. Silanizada en baño de 80 g/L de silano (agotamiento) y teñida con colorante reactivo

Las muestras han sido tratadas por medio de diferentes procedimientos (Foulardado/agotamiento) y en baños de diferente concentración. Se intenta averiguar cuáles son el procedimiento y la concentración de silano más eficientes.



Gráfica 20. FTIRs de diferentes muestras tratadas con silano y de muestra sin tratamiento

Los FTIRs de todas las muestras son iguales. No se detecta ni la aparición de nuevos picos de absorción ni el desplazamiento de bandas de absorción.

Las bandas de absorción características del silano coinciden con las del algodón. Las bandas de absorción del enlace N-H se producen en la misma región que las de los grupos hidroxilo y el agua. Por otro lado, la absorción producida por los enlaces Si-O-C y C-N sucede en la región de los 1200 a 1000 coincidiendo con la absorción de los grupos CO y OH del algodón.

Es posible que debido a la menor cantidad de silano en comparación al algodón en las muestras, el algodón produzca absorciones más intensas y enmascaré la presencia del silano. Se deduce que los resultados obtenidos a través de la técnica FTIR no son concluyentes en relación a si el agente de acoplamiento se fija o no sobre la fibra.

Debido a la ineficacia de la técnica FTIR, surge la necesidad de valorar técnicas analíticas alternativas para detectar con éxito la presencia de la molécula 3-aminopropiltrietoxisilano. Algunas técnicas que podrían ser de utilidad serían un TGA (Análisis Termo Gravimétrico), un DCS (Calorimetría Diferencial de Barrido) o un EDS (Espectroscopia Dispersiva de Rayos X).

3.3. ANÁLISIS Y VALORACIÓN DE LAS IMPLICACIONES AMBIENTALES

El tratamiento superficial con silano no ha demostrado ser una opción que permita reducir el uso de sales en los procesos de tintura ampliamente extendidos a nivel industrial. Por lo tanto, el impacto ambiental que provocan la gran mayoría de industrias textiles al teñir tejidos se mantiene constante.

3.4. RECOMENDACIONES DE CONTINUACIÓN DE TRABAJO

Los estudios realizados con los colorantes ácidos han sido superficiales, pero han permitido concluir que la tintura del algodón se puede realizar con este tipo de colorantes gracias a injertos de silano.

Investigaciones futuras podrían centrarse en dos puntos:

1. La optimización de la concentración de silano a aplicar sobre la fibra para maximizar la cantidad de colorante retenido en el tejido tras la tintura.
2. La valoración de las propiedades de solidez del color. Típicamente, se valora la resistencia que presenta el colorante a permanecer retenido sobre la fibra frente a fricciones provocadas por el lavado de la fibra y por el frote.

3.5. PLANIFICACIÓN Y PROGRAMACIÓN DE TRABAJO FUTURO PROPUESTO

Se ha comprobado que el silano estudiado como sustituto de la sal no permite realizar tinturas en medio alcalino.

Actualmente, hay iniciadas otras líneas de investigación con otros productos modificadores de superficie que intentan sustituir o reducir el uso de la sal en los procesos de tintura con colorantes reactivos.

Un ejemplo de trabajo prometedor en el campo lo constituyen los polímeros hiperramificados con terminaciones amino unidos químicamente a la fibra de algodón que sí han logrado reducir la cantidad de sal a emplear.

4. BIBLIOGRAFÍA

- ABDELMOULEH, M., BOUFI, S., SALAH, A., BELGACEM, M.N. y GANDINI, A., 2002. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. , no. 14, pp. 3203-3208. DOI 10.1021/la011657g.
- ABDMOULEH, M., BOUFI, S. y BELGACEM, N., 2005. Silane adsorption onto cellulose fibres : hydrolysis and condensation reactions Silane adsorption onto cellulose fibers : Hydrolysis and condensation reactions. , no. May 2017. DOI 10.1016/j.jcis.2005.03.070.
- CM-3600d Spectrophotometer | Konica Minolta Sensing. [en línea], [fecha indeterminada]. [Consulta: 9 junio 2019]. Disponible en: <https://sensing.konicaminolta.us/products/cm-3600d-spectrophotometer/>.
- Conceptos sobre Espacio de color, CIE 1931 XYZ y CIELAB. [en línea], [fecha indeterminada]. [Consulta: 9 junio 2019]. Disponible en: <http://diegomodelo.com/espacio-de-color/>.
- Cotton – Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. [en línea], [fecha indeterminada]. [Consulta: 9 junio 2019]. Disponible en: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/textile-fibres/cotton/.
- FETI, B., MOURE, C., VILLEGAS, M., CABALLERO, A.C., LASCANO, L., DURÁN, P. y FERNÁNDEZ, J.F., 1999. Cerámica y Vidrio. , vol. 577, no. c, pp. 577-581.
- JOSÉ CEGARRA SÁNCHEZ, JOSÉ VALLDEPERAS, P.P., 1981. *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*. S.I.: s.n. ISBN 84-600-2134-3.
- mescoto. [en línea], [fecha indeterminada]. [Consulta: 9 junio 2019]. Disponible en: <http://www.xtec.cat/~avallrib/webtextil/mescoto.htm>.
- MIH, M., MK, I. y AHMED, F., 2018. Journal of Textile Science & Engineering Modification of Cotton Fibre with Functionalized Silane Coupling Agents Vinyltriethoxysilane and Aminopropyltriethoxysilane. , vol. 8, no. 3. DOI 10.4172/2165-8064.1000361.
- MORALES-GUZMÁN, F. y MELGOZA-ALEMÁN, R.M., 2009. Tratamiento del Colorante Azo Rojo Directo 23 mediante Reactores Discontinuos Secuenciados Anaerobios/Aerobios. *Información tecnológica* [fecha indeterminada], vol. 20, no. 1, pp. 73-82. [Consulta: 9 junio 2019]. ISSN 0718-0764. DOI 10.4067/S0718-07642009000100009. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642009000100009&lng=en&nrm=iso&tlng=en.
- OSTERHOLTZ, F.D. y POHL, E.R., 2012. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review. , vol. 4243. DOI 10.1163/156856192X00106.
- TALENS, O.P., 2017. Evaluación del color y tolerancia de color en alimentos a través del espacio CIELAB.
- VICENTE, J., 2016. TALLER sobre EL COLOR y su MEDICIÓN. [en línea], pp. 13-27. Disponible en: http://oa.upm.es/42855/1/Taller_color_JVAlonsoFelipe.pdf.
- Welcome to the Colour Index | Colour Index. [en línea], [fecha indeterminada]. [Consulta: 9 junio 2019]. Disponible en: <https://colour-index.com/>.

4.1. NORMATIVA APLICADA PARA LAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Para realizar las referencias bibliográficas se ha seguido la norma ISO-690.

